



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza



PROYECTO FIN DE CARRERA

INGENIERÍA QUÍMICA

PRODUCCIÓN Y PURIFICACIÓN DE
HIDRÓGENO MEDIANTE “STEAM-
IRON” A PARTIR DE FRACCIONES
ÁCIDAS DE BIO-OIL

Autor: Jaime Lachén Mateo

Director: Jorge Plou Gómez

Ponente: Jose Ángel Peña Llorente

Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

(Universidad de Zaragoza)

Curso 2012/2013

Septiembre de 2013

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a José Ángel Peña la oportunidad de realizar el proyecto fin de carrera en el Grupo de Tecnologías del Hidrógeno así como la ayuda recibida.

A mi director, Jorge Plou, por su paciencia y gran inspiración a la hora de aportar buenas ideas en los momentos más complicados.

A Javier Herguido y Paúl Durán por los numerosos conocimientos transmitidos.

Por otro lado me gustaría agradecer el apoyo y confianza recibida a lo largo de estos años por mis padres, especialmente a mi madre, a la que deseo pronta recuperación.

A mis compañeros y amigos de carrera, a los ya casi considero como mi otra familia. Tanto a los que en su día se fueron como a los que se quedaron. A todos ellos gracias por aguantarme.

Y por último agradecer la financiación provista por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través del proyecto ENE2010-16789 sin la cual hubiera sido imposible la realización del presente proyecto.

PRODUCCIÓN Y PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE “STEAM-IRON” DE FRACCIONES ÁCIDAS DE BIO-OIL

RESUMEN

En el presente proyecto se ha investigado la producción y purificación de hidrógeno mediante el proceso “steam-iron” a partir del ácido acético como componente modelo de la fracción ácida del bio-oil o líquido de pirolisis. Éste compuesto supone un 5% en base húmeda del líquido de pirolisis, siendo uno de sus compuestos mayoritarios. Este trabajo forma parte un estudio más amplio para determinar la viabilidad de producción y purificación conjunta de hidrógeno a partir de bio-oil, mediante el estudio de compuestos característicos de cada una de sus fracciones. Los modelos cinéticos obtenidos serán una base excelente para el dimensionado de equipos a nivel industrial en caso de demostrarse su viabilidad económica.

El proceso “steam-iron” se basa en la generación de hidrógeno a partir de ciclos de dos etapas. La primera consiste en la reducción del óxido de hierro (III) hasta su estado de oxidación mínimo como hierro metálico (Fe). Posteriormente, se alimenta vapor de agua para reoxidar el hierro metálico donde se produce hidrógeno de alta pureza (al ser separable del agua mediante condensación).

La parte experimental del estudio ha sido llevada a cabo en un reactor de lecho fijo, utilizando como sólido reaccionante una mezcla de óxido de hierro (III) (Fe_2O_3) aditivado con ceria (CeO_2) y alúmina (Al_2O_3) conocido como óxido “triple”. Al mismo se le ha añadido un catalizador de NiO sobre NiAl_2O_4 . Todos ellos han sido sintetizados en laboratorio.

El estudio consiste en la búsqueda de las condiciones óptimas de operación. Para ello se han realizado estudios a diferentes temperaturas (650°- 800°C) y diferentes presiones parciales de reactivo (0.05-0.15 bar).

Se ha analizado la influencia de dichas variables en la distribución de productos de reacción (mediante análisis por μGC), tanto en la reducción como en la oxidación, de condiciones de operación tales como la temperatura de reducción, presión parcial de ácido acético alimentado, (0.05-0.15 bar), y la evolución a lo largo de los ciclos. Así mismo se ha llevado a cabo la caracterización de diferentes muestras de sólido, tanto reaccionado como fresco mediante espectroscopía Raman, difracción de rayos X (XRD), microscopía de transmisión (TEM) y espectrofotometría (XPS). El resultado más remarcable de la caracterización es que las deposiciones carbonosas a lo largo de los ciclos se comportan como inertes en las condiciones utilizadas y aseguran un hidrógeno de alta pureza.

Por último se ha llevado a cabo el ajuste cinético integral de los datos experimentales cuando se utiliza una mezcla de óxido “triple” y catalizador, tanto en la etapa de reducción como en la etapa de oxidación. El esquema de reacción propuesto para la etapa de reducción permite justificar el comportamiento de los gases de forma heurística y para la oxidación también se obtienen valores que explican la evolución de la composición de los gases.

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS.....	III
RESUMEN	V
TABLA DE CONTENIDOS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
1. INTRODUCCIÓN.....	- 1 -
1.1. CARACTERÍSTICAS DEL BIO-OIL.....	- 1 -
1.2. HIDRÓGENO: UNA TECNOLOGÍA ALTERNATIVA	- 2 -
1.3. PROCESO “STEAM IRON”	- 3 -
1.4. CATALIZADOR PARA EL PROCESO “STEAM-IRON”	- 4 -
1.5. OBJETO Y ALCANCE DEL PROYECTO	- 5 -
2. INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	- 6 -
2.1. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA.....	- 6 -
2.2. DESCRIPCIÓN DEL SÓLIDO UTILIZADO	- 7 -
2.3. DESCRIPCIÓN DEL CATALIZADOR UTILIZADO.....	- 8 -
3.1. EQUILIBRIOS TERMODINÁMICOS.....	- 9 -
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO REACTIVO	- 11 -
3.2.1. <i>Análisis termogravimétrico</i>	- 11 -
3.2.2. <i>Difracción de Rayos X (XRD)</i>	- 12 -
4. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS PREVIOS.....	- 14 -
4.1. EXPERIMENTO DE REFERENCIA.....	- 14 -
4.2. DESCOMPOSICIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO EN AUSENCIA DE SÓLIDO (DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA).....	- 16 -
4.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN SOBRE EL ÓXIDO DE HIERRO EN AUSENCIA DE CATALIZADOR ..	- 17 -
4.3.1. <i>Etapas de reducción</i>	- 17 -
4.3.2. <i>Etapas de oxidación</i>	- 18 -
4.4. EFECTO DEL CATALIZADOR EN LA DESCOMPOSICIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO (SIN ÓXIDO “TRIPLE”)	- 19 -
5. RESULTADOS CON SÓLIDO TRIPLE CON CATALIZADOR.....	- 21 -
5.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN SOBRE EL ÓXIDO DE HIERRO EN PRESENCIA DE CATALIZADOR ..	- 21 -
5.1.1. <i>Etapas de reducción</i>	- 21 -
5.1.2. <i>Etapas de oxidación</i>	- 23 -
5.2. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN PARCIAL DE REACTANTE EN LA REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE HIERRO EN PRESENCIA DE CATALIZADOR	- 24 -
5.2.1. <i>Etapas de reducción</i>	- 24 -
5.2.2. <i>Etapas de oxidación</i>	- 25 -
7. CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO TRAS LAS REACCIONES	- 28 -
8. AJUSTE INTEGRAL DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE ÓXIDOS DE HIERRO CON CATALIZADOR.....	- 30 -
8.1. SIMULACIÓN DEL REACTOR DE LECHO FIJO	- 30 -
8.2. CINÉTICAS DE REACCIÓN	- 31 -
8.2.1 <i>Etapas de reducción</i>	- 31 -
8.2.2 <i>Etapas de oxidación</i>	- 32 -

8.3.	OPTIMIZACIÓN.....	- 32 -
8.4.	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA OPTIMIZACIÓN.....	- 33 -
	8.4.1 Etapa de reducción.....	- 33 -
	8.4.1 Etapa de oxidación.....	- 35 -
9.	CONCLUSIONES	- 37 -
10.	BIBLIOGRAFÍA	- 38 -
11.	ANEXOS	- 42 -
A.	CALIBRACIÓN DEL CAUDAL SUMINISTRADO POR LA BOMBA HPLC.....	- 42 -
B.	DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO	- 42 -
C.	CALIBRACIÓN CROMATOGRÁFICA	- 45 -
D.	CÁLCULO DEL TIEMPO DE RETRASO DEL SISTEMA.	- 47 -
E.	DESCRIPTIVA DE LA OPERACIÓN EN LA PLANTA.....	- 48 -
F.	SÍNTESIS DE ÓXIDO TRIPLE POR MÉTODO DE CITRATOS.....	- 50 -
G.	OBTENCIÓN DEL CATALIZADOR POR COPRECIPITACIÓN A PH CRECIENTE.....	- 51 -
H.	REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE HIERRO EN AUSENCIA DE CATALIZADOR.....	- 51 -
I.	ANÁLISIS DE REPETITIVIDAD	- 56 -
J.	REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE HIERRO EN PRESENCIA DE CATALIZADOR.....	- 57 -
K.	REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE HIERRO EN PRESENCIA DE CATALIZADOR CON DIFERENTE PRESIÓN PARCIAL DE REACTIVO	- 62 -
L.	CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO REACCIONADO.....	- 64 -
M.	AJUSTE INTEGRAL DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE LOS EXPERIMENTOS DE ÓXIDOS DE HIERRO CON CATALIZADOR.....	- 72 -
N.	COMPARATIVA DE LA ETAPA DE REDUCCIÓN CON CATALIZADOR CON EL AJUSTE INTEGRAL DE DATOS.....	- 75 -
O.	COMPARATIVA DE LA ETAPA DE OXIDACIÓN CON CATALIZADOR CON EL AJUSTE INTEGRAL DE DATOS	- 77 -
P.	ALGORITMO DEL AJUSTE INTEGRAL DE DATOS EN LA ETAPA DE REDUCCIÓN.....	- 78 -
Q.	ALGORITMO DEL AJUSTE INTEGRAL DE DATOS EN LA ETAPA DE OXIDACIÓN.....	- 83 -

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.3.1.- Diseño conceptual del proceso “Steam-Iron”	4 -
Figura 2.1.1.- Esquema de la instalación experimental	6 -
Figura 3.1.1.- Equilibrio termodinámico y evolución a productos para la descomposición del ácido acético a diferentes temperaturas minimizando la energía libre de Gibbs.	9 -
Figura 3.2.1.- Porcentaje de pérdida de masa (respecto a la masa de la muestra) durante la reducción de muestras de sólido con catalizador y sin catalizador en rampa de temperatura con ácido acético. ($\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $P_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.076 \text{ bar}$)	12 -
Figura 3.2.2.- Difractograma XRD de una muestra de sólido triple fresco	13 -
Figura 4.1.1.- Reducción con ácido acético a 700°C en ausencia de catalizador	15 -
Figura 4.1.2.- Error en los balances de materia en la reducción realizada en ausencia de catalizador a 700°C	16 -
Figura 4.2.- Flujos molares de productos correspondientes a los “blancos” realizados a 700°C y 800°C ..	17 -
Figura 4.3.1.- Efecto de la temperatura en la distribución de productos en la reducción con ácido acético en ausencia de catalizador	18 -
Figura 4.3.2.- Evolución de la conversión de H_2O en las oxidaciones a 550°C , modificando la temperatura de reducción en ausencia de catalizador	19 -
Figuras 4.4.1. y 4.4.2. Flujos molares gaseosos correspondiente al “blanco” a 700°C con catalizador y Errores de los balances de materia, respectivamente	20 -
Figura 5.1.1.- Reducción con ácido acético a 700°C en presencia de catalizador	22 -
Figura 5.1.2.- Efecto de la temperatura en la distribución de productos en la reducción con ácido acético en presencia de catalizador	22 -
Figura 5.1.3. Valores de pseudo-equilibrio experimentales en el diagrama de Baur-Glaessner.	23 -
Figura 5.1.4. Evolución de la conversión teórica de H_2O (tanto por uno) en las oxidaciones modificando la temperatura de reducción en presencia de catalizador	23 -
Figura 5.2.1.- Efecto de la variación de la presión parcial de ácido acético alimentado en la evolución del Ratio $[\text{CO}]/([\text{CO}]+[\text{CO}_2])$	24 -
Figura 5.2.2.- Efecto del cambio de la presión parcial de ácido acético alimentado en la conversión del H_2O (tanto por uno) de las oxidaciones	25 -
Figura 6.1.- Influencia de la temperatura en el rendimiento a H_2 del óxido a lo largo de los ciclos en muestras (a) con catalizador y (b) sin catalizador	26 -
Figura 6.2.- Influencia del nº de ciclos en la etapa de reducción a 750°C en presencia de catalizador	27 -
Figura 7.1.- Análisis TEM del coque formado tras un ciclo a 650°C en ausencia de catalizador	28 -
Figura 7.2.- Análisis TEM del coque formado tras un ciclo a 650°C en presencia de catalizador	28 -
Figura 7.3.- Análisis TEM del coque formado después de tres ciclos a 800°C en ausencia de catalizador	28 -
Figura 7.4.- Análisis TEM del coque formado después de tres ciclos a 800°C en presencia de catalizador	28 -
Figura 7.5. Espectro Raman del carbono de las muestras oxidada y reducida a 700°C en presencia de catalizador	29 -
Figura 8.3.1.- Organigrama de Optimización	32 -
Figura 8.4.1.- Simulación reducción con catalizador a 707°C con un 10% de ácido acético alimentado	34 -
Figura 8.4.2.- Relación entre k_{dif} y K_{eq} vs $T(^{\circ}\text{C})$	34 -
Figura 8.4.3.- k_1/k_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$	34 -
Figura 8.4.4.- k_1 vs $T(^{\circ}\text{C})$	35 -
Figura A.1.- Recta calibrado ácido acético	42 -
Figura A.2.- Recta calibrado ácido acético	42 -

Figura B.1.- Cromatograma correspondiente al canal1 (Molsieve 5Å).....	- 44 -
Figura B.2.- Cromatograma correspondiente al canal2 (Pora Plot Q)	- 44 -
Figura B.3.- Cromatograma correspondiente al canal 3 (CP-Sil 5CB)	- 45 -
Figura C.1.- Recta de calibrado H ₂	- 45 -
Figura C.2.- Recta de calibrado CO	- 46 -
Figura C.3.- Recta de calibrado CH ₄	- 46 -
Figura C.4.- Recta de calibrado CO ₂	- 46 -
Figura C.5.- Recta de calibrado N ₂	- 47 -
Figura D.1.- Entrada en escalón en diferentes condiciones de alimentación para el cálculo del tiempo de retraso.	- 48 -
Figura H.1.- Productos 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 650°C.....	- 52 -
Figura H.2.- Error balances de materia 1ª reducción en ausencia de catalizador a 650°C.....	- 52 -
Figura H.3.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión. 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 650°C	- 52 -
Figura H.2.1.- Productos 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 700°C	- 53 -
Figura H.2.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 700°C	- 53 -
Figura H.2.3.- Productos 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 700 °C.....	- 53 -
Figura H.2.4.- Error balances de materia 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 700 °C	- 53 -
Figura H.2.5.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión 1ª y 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 700 °C	- 53 -
Figura H.3.1.- Productos 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a	- 54 -
750 °C	- 54 -
Figura H.3.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 750 °C	- 54 -
Figura H.3.3.- Productos 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 750 °C.....	- 54 -
Figura H.3.4.- Error balances de materia 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 750 °C	- 54 -
Figura H.3.5.- Productos 3ª reducción realizada en ausencia de catalizador a	- 54 -
750 °C	- 54 -
Figura H.3.6.- Error balances de materia 3ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 750 °C	- 54 -
Figura H.3.7.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión. 1ª, 2ª y 3ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 750°C.....	- 55 -
Figura H.4.1.- Productos 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 800°C	- 55 -
Figura H.4.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 800 °C	- 55 -
Figura H.4.3- Productos 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 800 °C.....	- 55 -
Figura H.4.4.- Error balance de materia 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 800 °C.....	- 55 -
Figura H.4.5.- Productos 3ª reducción realizada en ausencia de catalizador a	- 56 -
800 °C	- 56 -
Figura H.4.6.- Error balance de materia 3ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 800 °C.....	- 56 -
Figura H.4.7.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión. 1ª,2ª y 3ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 800 °C	- 56 -
Figura I.1.-Evaluación de la repetitividad en la etapa de reducción.....	- 57 -
Figura I.2.- Evaluación de la repetitividad en la etapa de oxidación	- 57 -
Figura J.1.1- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 650 °C	- 58 -
Figura J.1.2.- Error balances de materia. 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 650 °C	- 58 -
Figura J.1.3.-Evolución temperatura “real” y sobrepresión. 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 650 °C	- 58 -
Figura J.2.1.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 700 °C	- 58 -
Figura J.2.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 700 °C	- 58 -

Figura J.2.3.- Productos 2ª reducción realizada en presencia de catalizador a 700 °C.....	- 59 -
Figura J.2.4.- Error balances de materia 2ª reducción realizada en presencia de catalizador a 700 °C	- 59 -
Figura J.2.5.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión. 1ª, 2ª reducción en presencia de catalizador a 700 °C.....	- 59 -
Figura J.3.1.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750°C.....	- 59 -
Figura J.3.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750 °C	- 59 -
Figura J.3.3.- Productos 2ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750°C.....	- 60 -
Figura J.3.4.- Error balances de materia 2ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750°C	- 60 -
Figura J.3.5.- Productos 3ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750°C.....	- 60 -
Figura A.3.6.- Error balances de materia 3ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750 °C	- 60 -
Figura J.3.7.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión 1ª,2ª,3ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750 °C	- 60 -
Figura J.4.1.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800°C.....	- 61 -
Figura J.4.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800 °C	- 61 -
Figura J.4.3.- Productos 2ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800°C.....	- 61 -
Figura J.4.4.- Error balances de materia 2ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800 °C	- 61 -
Figura J.4.6.- Productos 3ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800°C.....	- 61 -
Figura J.4.7.- Error balances de materia 3ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800 °C	- 61 -
Figura J.4.8.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión 1ª,2ª,3ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800 °C	- 62 -
Figura K.1.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético alimentado de 0.05 bar	- 62 -
Figura K.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético de 0.05 bar	- 62 -
Figura K.3.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético alimentado de 0.075 bar	- 63 -
Figura K.4.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético de 0.075 bar	- 63 -
Figura K.5.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético alimentado de 0.1 bar	- 63 -
Figura K.6.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético alimentado de 0.1 bar.....	- 63 -
Figura K.7.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético alimentado de 0.15 bar	- 63 -
Figura K.8.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético alimentado de 0.15 bar.....	- 63 -
Figura K.9.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión con alimentaciones de a. acético de 5, 7.5, 10 y 15% a 700 °C	- 64 -
Figura L.1.1-Difractograma XRD Sólido “Triple” sin catalizador tras dos ciclos a 700 °C.....	- 64 -
Figura L.1.2.-Difractograma XRD Sólido “Triple” con catalizador tras dos ciclos a 700 °C.....	- 65 -
Figura L.2.1- Imagen TEM muestra 650 °C sin catalizador (1µm)	- 65 -
Figura L.2.2.- Imagen TEM muestra 650 °C sin catalizador (0.2µm)	- 65 -
Figura L.2.3- Imagen TEM muestra 650 °C con catalizador (0.5µm).....	- 66 -
Figura L.2.4.- Imagen TEM muestra 650 °C con catalizador (1 µm).....	- 66 -
Figura L.2.5- Imagen TEM muestra 650 °C con catalizador (20 nm).....	- 66 -
Figura L.2.6- Imagen TEM muestra 800 °C sin catalizador (0.5 µm)	- 67 -
Figura L.2.7- Imagen TEM muestra 800 °C sin catalizador (100 nm)	- 67 -

Figura L.2.8- Imagen TEM muestra 800 °C con catalizador (100 nm).....	- 67 -
Figura L.2.9- Imagen TEM muestra 800 °C con catalizador (50 nm).....	- 67 -
Figura L.2.10- Imagen TEM muestra 800°C con catalizador (20 nm)	- 68 -
Figura L.3.1.- Espectro Raman del carbono de las muestras oxidada y reducida.....	- 69 -
Figura L.3.2.- Espectro Raman del hierro de las muestras oxidada y reducida	- 69 -
Figura L.4.1.- Espectro XPS del Carbono para las muestras de sólido reducido, oxidado y fresco respectivamente.....	- 70 -
Figura L.4.2 Espectro XPS del Hierro para las muestras de sólido reducido, oxidado y fresco respectivamente-	70 -
Figura L.4.3.- Espectro XPS del Níquel para las muestras de sólido reducido, oxidado y fresco.....	- 71 -
Figura N.1.- Simulación reducción con catalizador a 667°C con un 10% de ácido acético alimentado	- 75 -
Figura N.2.- Simulación reducción con catalizador a 707°C con un 10% de ácido acético alimentado	- 75 -
Figura N.3.- Simulación reducción con catalizador a 707°C con un 5% de ácido acético alimentado	- 76 -
Figura N.4.- Simulación reducción con catalizador a 707°C con un 7.5% de ácido acético alimentado	- 76 -
Figura N.5.- Simulación reducción con catalizador a 707°C con un 15% de ácido acético alimentado	- 76 -
Figura N.6.- Simulación reducción con catalizador a 760°C con un 10% de ácido acético alimentado	- 76 -
Figura N.7.- Simulación reducción con catalizador a 815°C con un 10% de ácido acético alimentado	- 76 -
Figura O.1.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 667°C con un 10% de ácido acético alimentado	- 77 -
Figura O.2.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 707°C con un 10% de ácido acético alimentado	- 77 -
Figura O.3.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 707°C con un 5% de ácido acético alimentado	- 77 -
Figura O.4.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 707°C con un 5% de ácido acético alimentado	- 77 -
Figura O.5.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 707°C con un 15% de ácido acético alimentado	- 77 -
Figura O.6.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 760°C con un 10% de ácido acético alimentado	- 77 -
Figura O.7.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 815°C con un 5% de ácido acético alimentado	- 78 -

1. INTRODUCCIÓN

El aumento del consumo de petróleo, acelerado por el desarrollo de países como China o India, puede provocar un alza en los precios del crudo hasta niveles insostenibles provocando guerras o hambrunas (George, 2010).

La teoría que vaticina el agotamiento del petróleo se conoce como “Teoría del Pico de Hubbert” o “Peak Oil” (Hubbert, 1956). Esta teoría predice que la capacidad productiva de petróleo aumentará hasta llegar a un máximo, a partir del cual sufrirá un descenso inevitable debido a que conforme se agotan las reservas de petróleo, la tasa de retorno energético disminuye hasta llegar a la unidad, punto en el cual deja de ser rentable la explotación de un pozo. Según *The Association of Study of Peak Oil and Gas* (A.S.P.O.) se llegó a este punto en 2010, pero no existe un gran consenso al respecto (Zittel, 2007). La fuerte dependencia de estos recursos lastra a las economías occidentales, por lo que es necesario desarrollar un modelo de producción alternativo que permita la transición de una industria basada en los combustibles fósiles, y en especial en el petróleo, a una basada en materias primas de carácter renovable a un coste razonable.

Uno de los grandes problemas derivados de la utilización de los combustibles fósiles es la emisión de gases denominados de efecto invernadero, como por ejemplo CO_2 , NO_x y SO_x . La liberación de estos gases ha traído consigo un aumento de la temperatura terrestre en los últimos años dando lugar al conocido como “Cambio Climático”, (Meunier, 2007).

En aras de controlar esta contaminación es necesario frenar las emisiones de estos gases. Para ello se deben impulsar tecnologías de carácter renovable como pueden ser la solar o la eólica, así como fomentar el empleo de biomasa para la generación de biogás, gas de síntesis, hidrógeno o la producción de biocombustibles.

Dado que el sector del transporte es uno de los principales causantes de este problema, la fabricación de biocombustibles a partir de biomasa, o la producción de hidrógeno a partir de la misma para su posterior aplicación, por ejemplo en pilas de combustible, contribuiría de manera no menos importante a la reducción de los gases de efecto invernadero.

En este proyecto se propone el empleo de un producto de la biomasa, el bio-oil, como materia prima para producir hidrógeno. En los sucesivos puntos se describirán con más detalle las características de este recurso, las posibilidades del H_2 como vector energético y se describirá el proceso “steam-iron”, método con el que se pretende producir hidrógeno de alta pureza.

1.1. **Características del bio-oil**

Se conoce como bio-oil a la fracción líquida de la pirólisis de la biomasa. El gran atractivo de esta materia prima es que al ser líquido permite su almacenamiento y su transporte a un bajo coste. Sin embargo, a diferencia de los combustibles fósiles, la composición del bio-oil está fuertemente influenciada por la naturaleza de la biomasa y por las condiciones de operación en las que se realiza la pirólisis (Bertero et al, 2012).

Las condiciones de operación en las que se obtiene un mayor rendimiento son precisamente las que se realizan a unas temperaturas moderadas en torno a 500°C, con tiempos de residencia inferiores a un segundo (Bridgwater, 2012). Los líquidos de pirólisis están compuestos por mezclas complejas de compuestos derivados de las reacciones de depolimerización y fragmentación de los tres compuestos mayoritarios de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina, (Bertero et al, 2012).

La tabla 1.1 muestra diversas propiedades de un bio-oil típico.

Tabla 1.1.- Ejemplo de Propiedades de Bio-oil (Bertero et al, 2012)

Propiedades Bio-oil	Valor
Contenido de agua (% peso)	25 %
pH	2.5
Densidad	1.2 kg/L
Análisis Elemental (% peso)	
C	56 %
H	6 %
O	38 %
N	0-0.1 %
HHV (Poder calorífico superior)	17 MJ/kg
Viscosidad (40 °C ; 25% H ₂ O)	40-100 mPa·s
Sólidos (char) (% peso)	0.1 %
Residuo destilación vacío (% peso)	>50 %

El componente mayoritario es el agua, su composición puede llegar hasta un 30% en peso (Bridgwater, 2012); seguido del hidroxiacetaldehído (por encima del 10% en peso) y de ácidos como el acético y el fórmico con un 5% y 3% en peso, respectivamente. (Mohan et al, 2006). A su vez dichos componente se pueden agrupar en cinco grandes grupos: ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas, alcoholes, azúcares y fenoles. En la tabla 1.2 se muestra la distribución de estos grupos dentro del bio-oil.

Tabla 1.2.- Composición química promedio del bio-oil expresado en % en peso en base húmeda. (Adaptado de Oasmaa et al, 2005)

Grupo	Porcentaje (%w)
Ácidos carboxílicos	9.8
Aldehídos y cetonas	17.6
Alcoholes	4.3
Azúcares	4
Fenoles	2.3

1.2. Hidrógeno: Una tecnología alternativa

Una de las alternativas al uso de los combustibles fósiles es el uso del hidrógeno como vector energético. La alta densidad energética por unidad de masa que éste posee (143 MJ/kg) unido a su combustión libre de CO₂, lo convierten en una tecnología que contribuiría al freno de emisiones de gases de efecto invernadero.

La industria actual del hidrógeno no está enfocada hacia su aplicación como vector energético o combustible para la generación de energía, sino que la producción de hidrógeno se dirige en su mayor parte hacia la industria petroquímica o a la industria química básica. Los métodos ideales de producción de hidrógeno son los que parten de recursos renovables. Sin embargo, el grado de desarrollo de éstos hace que no sean económicamente competitivos frente a los basados en el uso de combustibles fósiles.

En la actualidad, la mayor parte del hidrógeno se obtiene mediante el reformado con vapor de agua del gas natural. Se trata del proceso más eficiente y económicamente competitivo a gran escala (Bartels et al, 2010)

Uno de los problemas de esta tecnología es que el H_2 producido contiene inevitablemente impurezas de CO. Si se piensa en su aplicación en pilas de combustible del tipo PEMFC, los procesos necesarios para purificar estas corrientes de hidrógeno restan competitividad al proceso, que de no ser eliminado envenenaría el catalizador de Pt empleado (Takenaka et al, 2005).

1.3. Proceso “Steam Iron”

Como alternativa a la producción y almacenamiento de hidrógeno, se propone el proceso “Steam-Iron” (Messerchmitt, 1910). Éste surgió a principios del siglo XX, pero debido a la gran disponibilidad del gas natural en la década de los años 30, fue desplazado por el reformado con vapor de agua.

Este proceso se basa en las propiedades redox de los óxidos de hierro. Son los óxidos más ampliamente utilizados por su disponibilidad y bajo coste (Bleeker et al, 2009). En primer lugar se alimenta cualquier gas con propiedades altamente reductoras (H_2 , CO, biogás o hidrocarburos), reduciendo el óxido de hierro hasta hierro puro. Un posible agente reductor puede ser el bio-oil dado su bajo precio, facilidad de transporte y almacenaje (Bleeker, 2009). Posteriormente se hace reaccionar el óxido reducido con vapor de agua, produciéndose hidrógeno de alta pureza. Gracias a su pureza, el hidrógeno producido es apto en su aplicación directa en pilas de combustible (PEMFC), sin necesidad de una posterior purificación. El proceso completo consiste en ciclos alternados de reducción/oxidación.

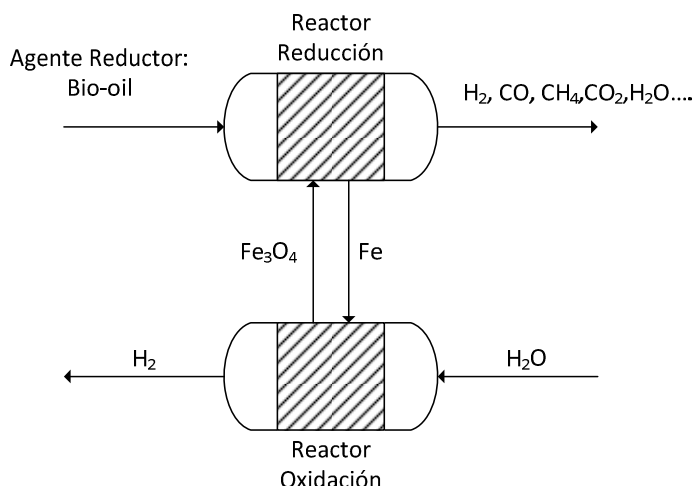
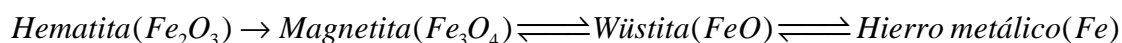


Figura 1.3.1.- Diseño conceptual del proceso “Steam-Iron”

Los diferentes estados por los que van pasando los óxidos de hierro en su reducción (Hacker et al, 1998), van desde su máximo estado de oxidación conocido como hematita (Fe_2O_3) hasta hierro metálico (Fe), pasando primero por la fase magnetita (Fe_3O_4) y dependiendo de las condiciones de operación wüstita (FeO). El proceso de oxidación es análogo en el sentido inverso, pero con vapor de agua no es posible oxidar hasta Fe_2O_3 debido a la termodinámica.



Para mejorar las propiedades del óxido de hierro (III) de partida, se introducen óxidos metálicos en su estructura en forma de aditivos (pequeña proporción). Éstos tienen la finalidad de mejorar la estabilidad del sólido, disminuir la temperatura de operación o alargar la vida de operación del óxido (Escuer, 2008). En este estudio fueron añadidos óxidos de cerio y aluminio (CeO_2 y Al_2O_3), los cuales mejoran la estabilidad térmica durante los repetidos ciclos redox sin afectar la velocidad de reacción.

1.4. Catalizador para el proceso “Steam-Iron”

En el grupo de investigación en que se ha llevado a cabo este PFC, se dispone de experiencia de varios años en el uso catalizadores basados en níquel necesarios para el proceso combinado del reformado seco de metano con el proceso “steam-iron” (Campos, 2011; Sanz, 2012,). De entre los catalizadores posibles, Rh, Co, Pd, Pt o Ni, el níquel es el más ampliamente utilizado a escala industrial porque presenta una alta actividad a un coste razonable (Fan et al, 2009).

Se ha comprobado que la tendencia a la sinterización y a la acumulación de coque vienen determinadas por el tipo de soporte, el método de preparación y la presencia de modificadores en dichos catalizadores (Barroso y Castro, 2010).

Uno de los primeros catalizadores empleados en este contexto fue el óxido de níquel (Campos, 2012). Su principal inconveniente era que el catalizador sufría alta sinterización en la etapa de reducción, la cual dificultaba la transferencia de oxígeno en la posterior oxidación.

El catalizador utilizado en el presente proyecto consiste en aluminato de níquel no estequiométrico (exceso de níquel), produciendo una fase de NiO sobre el aluminato de níquel,

NiAl₂O₄. En un trabajo posterior (Sanz, 2012), se demostró la validez de la aplicación de dicho catalizador para el reformado seco del metano. El aluminato de níquel facilita una gran dispersión de la especie activa por la superficie. De este modo, el Ni disperso en la superficie, formado tras la reducción del óxido de níquel, es el responsable de la catálisis. El níquel contenido en NiAl₂O₄ es difícil de reducir debido a la gran cristalinidad de la espinela, de forma que el aluminato de níquel se comporta como mero soporte del níquel libre incluso a temperaturas superiores a 800°C.

1.5. Objeto y alcance del proyecto

La gran diversidad de componentes del bio-oil hace necesario una serie de estudios iniciales a partir de las fracciones características de sus componentes. En el presente proyecto se empleará ácido acético como componente modelo de la fracción ácida del bio-oil, dado que este compuesto es uno de los mayoritarios (Bertero et al, 2012). Se procederá a estudiar la influencia en la distribución de productos de reacción, tanto en la reducción como en la oxidación, en condiciones de operación tales como la temperatura de reducción, la presión parcial de ácido acético alimentado y la evolución a lo largo de los ciclos sucesivos.

Así mismo, se realizará la caracterización de diferentes muestras de sólido fresco y de sólido tras reacción mediante la medición de su superficie específica (BET), difracción de Rayos X (XRD), análisis Raman del coque previsiblemente formado y análisis TEM.

Por último se realizará un ajuste cinético integral de los datos experimentales obtenidos de cara a disponer de una herramienta con la que poder predecir los resultados en otras condiciones de operación.

2. INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se detallan todos los aspectos relacionados con el sistema experimental. En primer lugar, se describe la instalación con la que se han realizado los experimentos. Seguidamente, se explican las propiedades del “sólido triple” y del catalizador.

2.1. Descripción de la planta

El desarrollo del presente proyecto se llevó a cabo en el “Laboratorio de Tecnologías del Hidrógeno” perteneciente al i3A (Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón) de la Universidad de Zaragoza.

La instalación experimental se configuró “ex novo” de manera análoga al sistema experimental descrito por Campo (Campo, 2012), donde ya se había trabajado alimentando líquidos al reactor. Su principal diferencia residía en un nuevo horno de altas prestaciones (hasta 1600 °C), un sistema de enfriamiento mediante efecto *Peltier*, y un sistema de análisis microcromatográfico en línea.

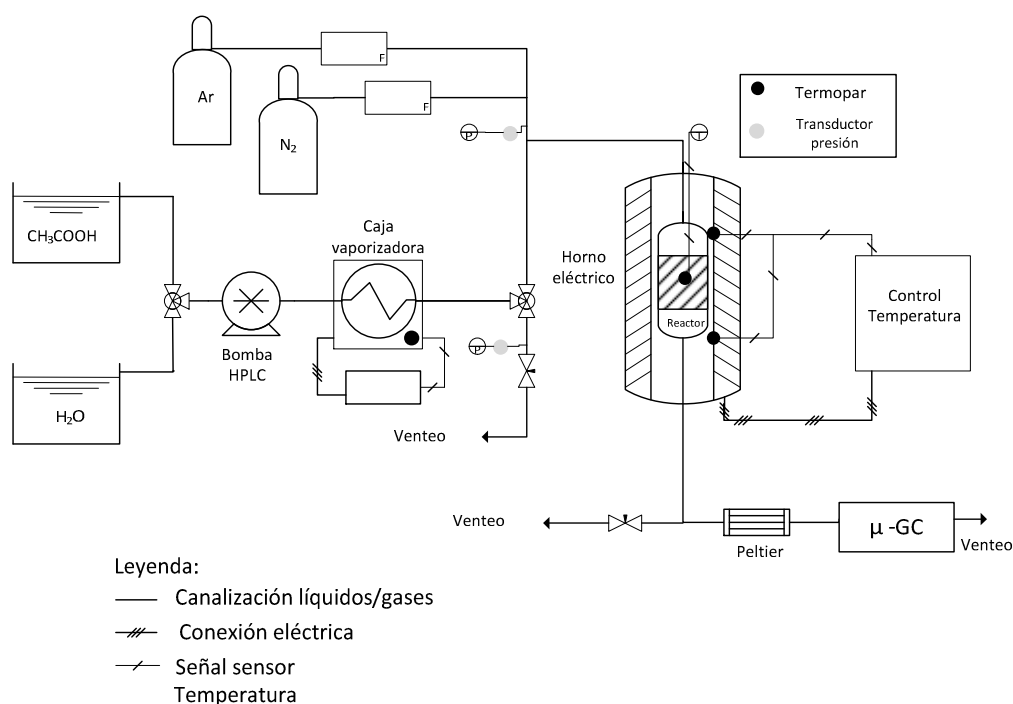


Figura 2.1.1.- Esquema de la instalación experimental

En la figura 2.1.1 se representan de manera esquemática los principales elementos que componen la instalación experimental. A continuación se procederá a describir la planta en el sentido en el que se desplaza el flujo de reactivos (izquierda a derecha).

El aporte tanto de caudal de ácido acético como de agua se realiza mediante una bomba HPLC SHIMADZU LC-20AT. La calibración de los caudales se muestra en el anexo A. Al trabajar con caudales pequeños es necesario minimizar el diámetro de la tubería que conecta la bomba con el evaporador. De esta forma, se aumenta la frecuencia con la que se forman gotas de líquido a la entrada del evaporador y se consigue disminuir las fluctuaciones en el flujo de

líquido en la entrada al evaporador. En dicho tramo se empleó un capilar de acero de 0.02” de diámetro interno. El evaporador empleado es capaz de suministrar 400 W marca Tope®. La temperatura del mismo se mide mediante un termopar de tipo J. A continuación se dispone de una válvula de tres vías que permite alternar el paso del vapor hacia el reactor o hacia el venteo.

En la parte superior de la figura se representa la línea de suministro de gases. Ésta consiste en una línea de Ar como inerte, a la que se suma una corriente de N₂ que funciona como patrón interno cuando se realiza la reacción. Ambos caudales son controlados por medidores de flujo másico Alicat Scientific.

El horno empleado es de 10.3 kW marca Nabertherm GmbH, modelo RHTV 120-300/16. El control de temperatura de dicho horno se realiza mediante un controlador C-42 del mismo fabricante. Así mismo, la medición de la temperatura se realiza mediante dos termopares tipo B, situados en el interior del material refractario del horno. Adicionalmente se introduce un termopar de tipo K de INCONEL® en el interior del reactor para comprobar la temperatura del lecho. Ésta temperatura será la que se considerará como la temperatura real en cada experimento realizado, debido a que este termopar es el que está en contacto directo con el sólido. La temperatura introducida en el controlador del horno se denominará “temperatura nominal”.

Se empleó un reactor de lecho fijo cilíndrico vertical de cuarzo (diámetro interno de 13mm y longitud 800 mm). El sólido se sustenta sobre una placa porosa con un tamaño de poro de 90µm.

Como indica la figura 2.1.1, mediante una válvula de aguja se divide el flujo de salida del reactor. Parte se lleva a venteo y el resto se lleva al sistema de medición de gases previa condensación de los vapores mediante un módulo de refrigeración de efecto *Peltier* que trabaja a 10 °C. El sistema de medición de composición de gases consiste en un Micro-GC Agilent 490 (anexos B y C). El principal motivo de dividir el flujo de gas es que para que el sistema de medición funcione correctamente no es necesario enviar todo el flujo. A su vez, la existencia de una válvula permite llegar a un compromiso entre el caudal que llega al equipo de análisis y la sobrepresión de la línea, la cual interesa que sea lo más baja posible (Véase anexo D).

Todos los tramos de la instalación que transportan vapores condensables están formados por tuberías de acero inoxidable ANSI 316 (1/4, 1/8 y 1/16 de pulgada), y calorifugados con resistencias eléctricas (marca Omega modelo FGR) (temperaturas > 170 °C). Las líneas se controlan con termopares de tipo K de INCONEL®.

Por otro lado se monitorizó la sobrepresión tanto en las líneas de alimentación como las de venteo usando transductores de presión (marca RS medida entre 0 y 6 bar). El propósito es poder controlar la mezcla de las corrientes de líquidos vaporizados y gases inertes para que no sean influenciadas en su composición debido a diferencias de presión entre las líneas.

2.2. Descripción del sólido utilizado

El sólido empleado es una mezcla de 98%(w) de Fe₂O₃ (hematita) al que se le han adicionado un 1.75%(w) de Al₂O₃ (alúmina) y un 0.25%(w) de CeO₂ (ceria). A este sólido se le conoce como “sólido triple”.

La síntesis del mismo se realizó en el laboratorio de acuerdo a una técnica “*sol-gel*” (Alifanti et al., 2002). La obtención del sólido puede consultarse de manera detallada en el anexo F.

Los aditivos empleados confieren a la hematita una mejora de las propiedades para el proceso “*Steam Iron*”. La adición de alúmina disminuye los efectos de la sinterización del sólido al ser sometido a altas temperaturas. De esta manera se consigue una mayor eficiencia y estabilidad a lo largo de los ciclos redox. Por último, la ceria aporta una mejora en la velocidad de la transferencia de oxígeno en las reacciones redox (Escuer, 2008). A las temperaturas de trabajo, tanto el CeO_2 como el Al_2O_3 no se reducen por efecto del ácido acético, al requerir éstas temperaturas mucho más altas (Binnewies y Milke, 2002).

En cada experimento se adiciona sílice (SiO_2) con el fin de dotar al sólido triple de una mayor resistencia a la sinterización entre las partículas y mejorar la transmisión de calor en el lecho. Así mismo, se evita la formación de puntos calientes o de caminos preferenciales.

2.3. Descripción del catalizador utilizado

El catalizador empleado está compuesto de un 10%(w) de NiO y un 90% de NiAl_2O_4 , y es sintetizado por coprecipitación a pH creciente. La preparación se puede ver más detallada en el anexo G. En proyectos anteriores llevados a cabo en el mismo grupo de investigación que el presente (Sanz, 2012), se comprobó que la composición óptima de catalizador dentro del lecho introducido en el reactor debía ser de un 10%(w). Por este motivo, en los experimentos realizados con adición de catalizador se mantendrá este porcentaje respecto al sólido triple.

3. ANÁLISIS PREVIOS

En este capítulo se describen el análisis termodinámico del ácido acético como posible agente reductor en el proceso “steam-iron”, así como las posibles reacciones que tienen lugar en el proceso. Por último, el capítulo lo completan la caracterización del sólido mediante los análisis termogravimétrico y difracción de rayos X.

3.1. Equilibrios Termodinámicos

Con el fin de comprobar que el ácido acético es un buen agente reductor para el proceso “steam-iron” se realizó un análisis termodinámico teórico de su posible descomposición. Así mismo, se recopilan también las posibles reacciones que tienen lugar. Es necesario señalar la carencia existente de bibliografía que aborde este tema específico, dado que el ácido acético se emplea mayoritariamente para reformarlo con vapor de agua.

En la figura 3.1.1 se muestran la distribución de los productos de reacción previsibles correspondiente a una presión parcial de 0.1 bar y un caudal de 250 NmL/min, que son las utilizadas en los experimentos. El cálculo se ha realizado empleando el programa HSC Chemistry 5[®].

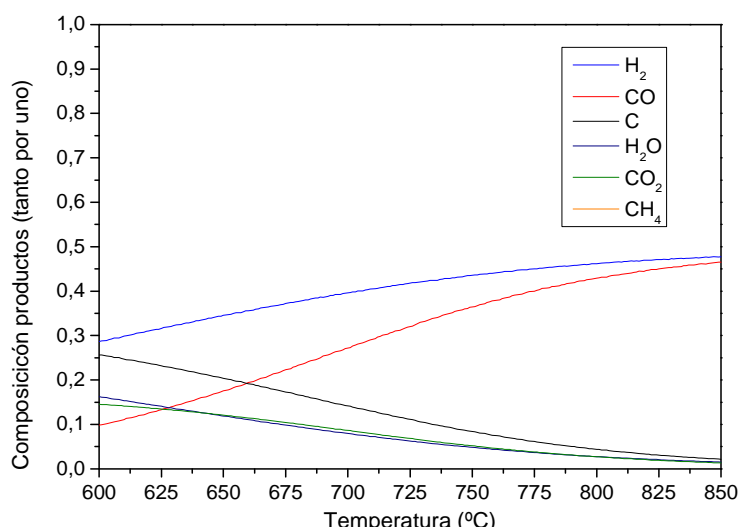


Figura 3.1.1.- Equilibrio termodinámico y evolución a productos para la descomposición del ácido acético a diferentes temperaturas minimizando la energía libre de Gibbs.

Como se aprecia en la figura 3.1.1, los componentes mayoritarios en el rango de temperaturas empleado son el H₂ y CO, dos compuestos altamente reductores. El principal inconveniente es la presencia del carbono (coque) como tercer componente mayoritario, el cual puede acarrear problemas de operación en la planta por la sobrepresión alcanzada fruto de su acumulación y/o la desactivación del catalizador por ensuciamiento.

Las principales reacciones de descomposición consideradas pueden ser las siguientes:





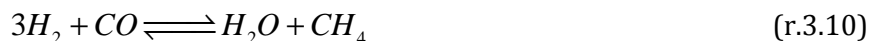
La presencia de una corriente fuertemente reductora producto de (r.3.1) y (r.3.2), favorece la posterior reducción de la hematita hasta hierro metálico. Esta reducción se da fundamentalmente en dos etapas: la primera es una reacción rápida que transforma la hematita en magnetita (r.3.4), y la segunda, que es más lenta, corresponde al paso de magnetita hasta hierro (r.3.5).



En los casos en los que se emplea catalizador, la activación de éste se produce *in-situ* en el reactor mediante la reducción del óxido de níquel a níquel metálico (r.3.8 y r.3.9).



Así mismo, las diferentes interacciones entre productos y reactivos puede derivar en equilibrios de metanación (r.3.10), “Water Gas Shift” (r.3.11) y “Boudouard” (r.3.12).



Además de las reacciones anteriormente descritas, en varias referencias bibliográficas (Bimbela et al, 2012; Iwasa et al, 2009), en las que se aborda el reformado con vapor de agua de ácido acético en un rango similar de temperaturas, se menciona la posible producción de acetona a partir de la reacción (r.3.13), así como la formación de C_2H_6 o C_2H_4 , fruto de la descomposición térmica del ácido acético.



En la etapa de oxidación únicamente tiene lugar la reacción (r.3.6) pero en sentido inverso, siendo imposible llegar hasta hematita debido a las restricciones termodinámicas ($\Delta G > 0$, $\forall T(^{\circ}C)$).

Los equilibrios entre las distintas fases de los óxidos de hierro marcan la relación entre especies reductoras y oxidantes en fase gas. Este efecto se seguirá mediante la representación de los ratios ($[CO]/([CO]+[CO_2])$ y ($[H_2]/([H_2]+[H_2O])$) sobre el diagrama de Baur-Glaessner (Baur y Glaessner, 1903).

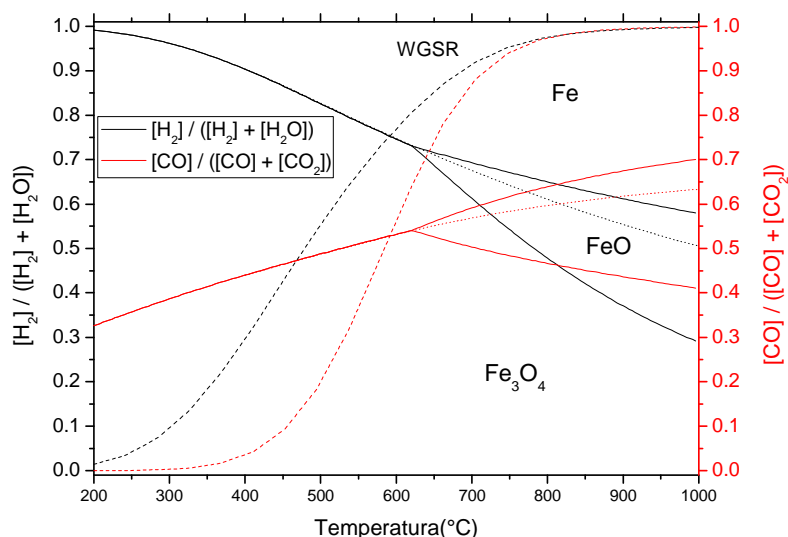


Figura 3.1.2.- Diagrama de Baur-Glaessner de equilibrio de óxidos de hierro en fase sólida.

Además sobre el diagrama se muestran los valores del equilibrio correspondientes a la reacción de “Water Gas Shift” (r.3.11) (curvas punteadas), dado que es una de las reacciones más influyentes en la distribución de los productos gaseosos.

3.2. Caracterización del sólido reactivo

Se procederá a realizar una breve caracterización del sólido y mezclas de sólidos utilizados en este trabajo. Las técnicas presentadas son análisis termogravimétrico y difracción XRD.

3.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

A continuación se presentan los análisis realizados en una termobalanza NETZCH STA 449F3 JUPITER para las reducciones de sólido “triple” (Figura 3.2.1). Se alimentó vapor de ácido acético con una presión parcial de 0.076 bar (la mínima que permite el instrumento) diluido en gas inerte (N_2). La medida consistió en una rampa de temperatura comenzando en temperatura ambiente con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

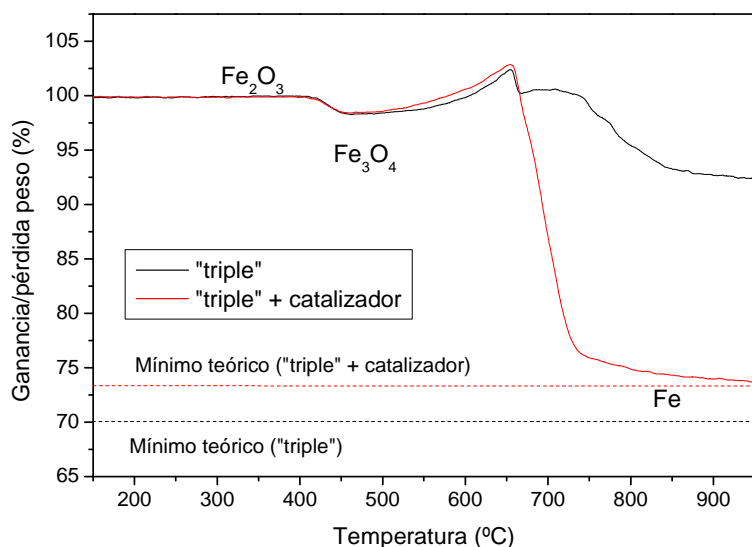


Figura 3.2.1.- Porcentaje de pérdida de masa (respecto a la masa de la muestra) durante la reducción de muestras de sólido con catalizador y sin catalizador en rampa de temperatura con ácido acético. ($\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$; $P_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.076 \text{ bar}$)

A la temperatura 400 °C comienza la reducción con el paso de hematita (Fe_2O_3) a magnetita (Fe_3O_4). La cantidad de sólido que se esperaría tener por la eliminación de oxígeno corresponde a un peso teórico del 97 % respecto al inicial (pérdida del 3 %). Existe una pequeña discrepancia debida a la acumulación de coque, si bien dicho tramo es coincidente para ambos experimentos, por lo que existiría la misma deposición de coque independientemente de la existencia de catalizador. En torno a 650 °C se produce un segundo descenso del peso para ambos casos que corresponde con la segunda etapa de reducción del sólido que va desde Fe_3O_4 hasta hierro metálico. Sin embargo, para el caso de “triple” sin catalizador no se lleva a cabo una reducción completa debido a que no se generan los productos necesarios para producirse las reacciones r.3.6 y r.3.7. Observando la figura, se puede concluir que la presencia de catalizador favorece considerablemente el proceso en la reducción.

3.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que proporciona información sobre la estructura cristalina del sólido analizado y su composición química. Se pueden ver más detalles sobre dicha técnica en el anexo L.

En la Figura 3.2.2 se muestra el XRD del sólido fresco. Como cabe esperar, el compuesto mayoritario es Fe_2O_3 con pequeñas cantidades de CeO_2 y Al_2O_3 .

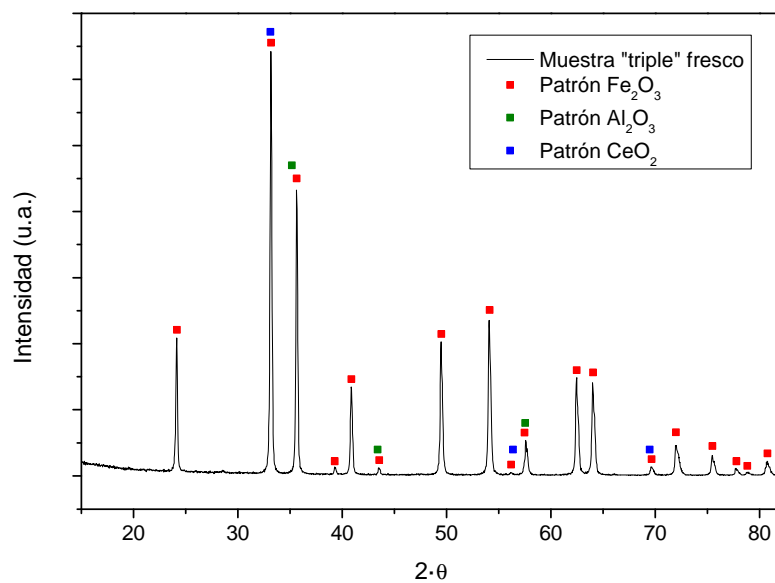


Figura 3.2.2.- Difractograma XRD de una muestra de sólido triple fresco

4. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS PREVIOS

En el presente capítulo se recopilan los resultados obtenidos en los experimentos realizados de manera previa a la adición de catalizador al “óxido triple”. En primer lugar se muestra el experimento usado como referencia, mediante el cual se describirán, tanto la etapa de reducción como la de oxidación del sólido. Seguidamente se analiza la descomposición térmica del ácido acético mediante un experimento “blanco”, posteriormente, se estudia el efecto que tiene la variación de la temperatura de reducción y por último se analiza el efecto que tiene la presencia de catalizador en la descomposición del ácido acético.

4.1. Experimento de referencia

En el análisis termogravimétrico (figura 3.2.1), se ha observado que la temperatura mínima para que la reducción se produzca es de algo menos de 700°C. Además de los experimentos habituales, a esta temperatura también se realizaron las pruebas de repetitividad y se probaron diferentes presiones parciales de alimentación de ácido acético.

En todos los experimentos de este capítulo se va a introducir al reactor una muestra de 2.125 g de sólido, compuesto por un 75% de óxido “triple” y el resto de sílice. A pesar de ser la temperatura de referencia 700 °C nominales (medidos en el controlador del horno), la temperatura en el interior del reactor es de 707 °C. (Véase anexo H).

Tanto el caudal escogido como el tamaño de partícula del sólido vienen determinados por la investigación realizada con una planta similar en varios proyectos anteriores (Campo, 2012), (Berenguer, 2011). En dichos proyectos se comprobó que con un tamaño de partícula de 160-200µm y un caudal de 250 NmL/min no existen resistencias difusionales internas ni externas, respectivamente y por tanto el control de la reacción es exclusivamente cinético. Para evitar problemas derivados de la expansión molar de la reacción, se ha optado por alimentar 5%v de N₂ en la corriente de entrada como patrón interno y una baja concentración de reactivo: 10%v de ácido acético a presión atmosférica. Estas condiciones no solo van a reducir los problemas operacionales, sino también problemas relacionados con el rango de calibrado del µ-GC.

En la figura 4.1.1 se muestra el comportamiento a lo largo del tiempo de los principales productos de reacción a excepción del agua. Dicho compuesto no se puede cuantificar dado que previamente es condensado (celda *Peltier*). Así mismo, en ninguno de los experimentos realizados se observa la presencia de ácido acético, a pesar de ser un producto condensable, por lo que se considera que la conversión es completa. Es necesario señalar que pese a que no es posible cuantificar los productos condensables, sí se puede determinar cualitativamente la presencia de dichos productos a partir de la señal correspondiente a su presión de vapor a la temperatura del módulo *Peltier*.

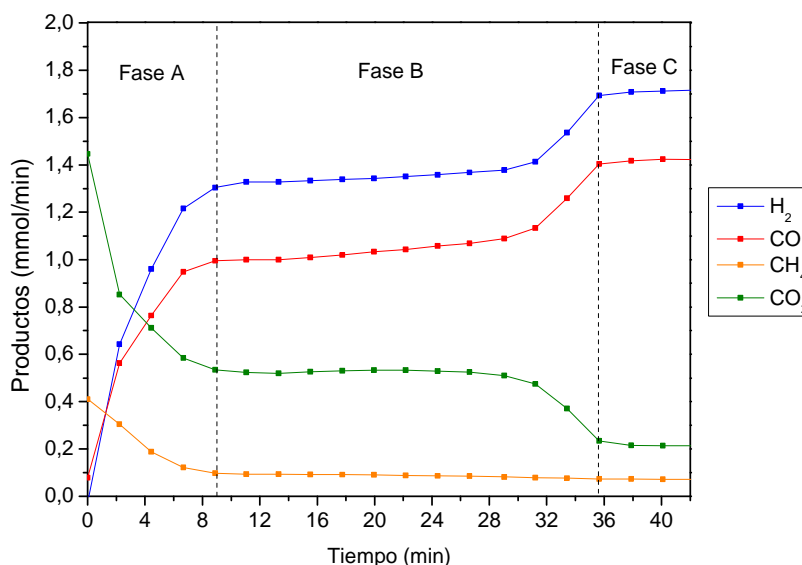


Figura 4.1.1.- Reducción con ácido acético a 700 °C en ausencia de catalizador

Se observan tres fases claramente definidas y que se repiten en el resto de experimentos con ciertas variaciones:

Fase A, en los primeros 9 minutos tendría lugar la combustión completa del ácido acético con oxígeno de red del Fe₂O₃, dando lugar a la generación de CO₂, H₂O y Fe₃O₄. (r.3.4), y (r.3.5). De ahí la ausencia de gases reductores como el CO y el H₂. A su vez se observa la formación de metano, proveniente de (r.3.1) y (r.3.10). Desde el punto de vista de la reducción del sólido, la formación de metano no es deseable ya que entra en competencia con el sólido por el consumo de gases reductores ralentizando el proceso.

Fase B, del minuto 9 hasta el minuto 37 aproximadamente, tendría lugar el paso de Fe₃O₄ hasta Fe. Los flujos molares de los gases se mantienen prácticamente constantes debido al fuerte efecto que producen las reacciones de equilibrio (r.3.6) y (r.3.7).

Fase C, a partir del minuto 37, fruto de que la reducción del sólido ha concluido, las composiciones de los productos vienen condicionadas principalmente por el equilibrio WGS (r.3.11) (Bleeker, 2009).

Uno de los problemas más importantes de cara a la realización de ciclos redox es la presencia de deposiciones carbonosas, ya que provocan un aumento progresivo de la sobrepresión del sistema. En el capítulo 6 se habla con más detalle de este problema.

En la figura 4.1.2 se observa la evolución de los errores de los balances de materia para cada elemento presente en la reacción (C, H, y O) en tanto por uno. El cálculo de los mismos se muestra en el anexo H.

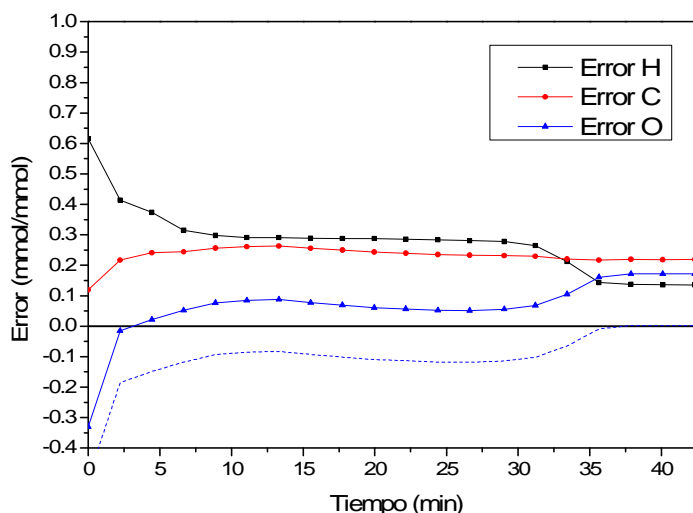


Figura 4.1.2.- Error en los balances de materia en la reducción realizada en ausencia de catalizador a 700°C

Es necesario señalar que al no cuantificar el H_2O el error achacable al O no se corresponde únicamente con la cantidad de éste que pierde el sólido. Si se estima el flujo molar de H_2O a partir del error correspondiente al H y posteriormente se contabiliza el O del H_2O en el error correspondiente al O, se obtiene el error correspondiente al oxígeno que pierde el sólido. (línea discontinua). Como se puede apreciar en la figura 4.1.2. a partir del minuto 37 el valor del error estimado es prácticamente nulo debido a que la reducción ha concluido.

Al haber conversión completa se cuantifican todos los compuestos que poseen carbono. Por lo tanto, el error correspondiente al C se debe únicamente a una deposición de coque prácticamente constante a lo largo de toda la reducción.

4.2. Descomposición del ácido acético en ausencia de sólido (descomposición térmica)

Para comprobar que efecto tiene la presencia del óxido de hierro en la descomposición del ácido acético, se realizaron dos experimentos en blanco a 700 °C y 800 °C (nominales). De esta forma se comprobará exclusivamente la descomposición térmica del ácido acético.

En ambos casos se utilizaron las condiciones del experimento de referencia: 250 NmL/min, compuesta de un 10 %v de CH_3COOH , un 5 %v de N_2 como patrón interno y un 85 %v de Ar como inerte a presión atmosférica. (1.12 mmol/min CH_3COOH alimentado)

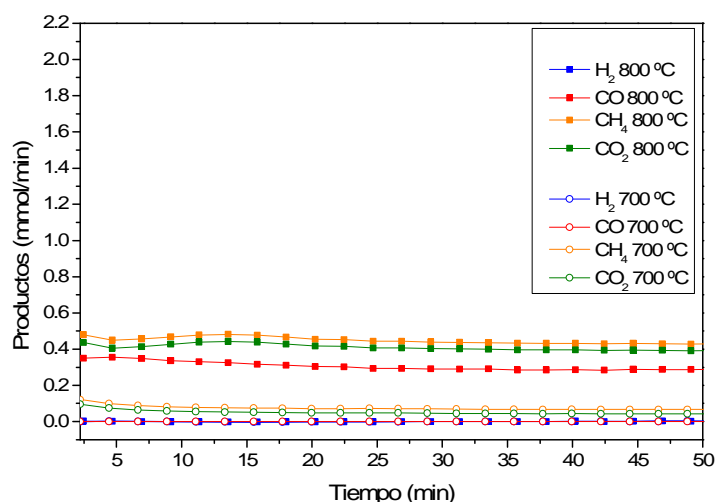


Figura 4.2. Flujos molares de productos correspondientes a los “blancos” realizados a 700 °C y 800 °C

En la figura 4.2 se muestran los flujos molares de los compuestos gaseosos obtenidos. Además, en ambos casos se observaron pequeñas cantidades de ácido acético, acetona y agua mediante el μ -GC. Como son vapores que han condensado en el módulo *Peltier*, no han podido ser cuantificados (la señal corresponde a la presión de vapor a la temperatura del módulo *Peltier*), pero sí se puede afirmar que la conversión del ácido acético no ha sido completa. También se observan composiciones de etileno y etano menores a un 1 %v, y una pequeña acumulación de coque que se ha observado en el reactor de cuarzo al finalizar el experimento.

A diferencia de los experimentos realizados con óxido de hierro, se observa que está más favorecida la descomposición intermedia del ácido acético principalmente a CO_2 y CH_4 (r.3.1). El hecho de que a 800 °C se observe una mayor cantidad de CO corresponde a una supuesta mayor conversión del ácido acético.

De lo visto en los blancos, se concluye que el óxido de hierro actúa como catalizador del proceso, favoreciendo la descomposición total del ácido acético.

4.3. Efecto de la temperatura de reducción sobre el óxido de hierro en ausencia de catalizador

4.3.1. ETAPA DE REDUCCIÓN

El rango de temperaturas que se escogió para efectuar dicho estudio fue de 650 °C a 800 °C (nominales). Las temperaturas en el reactor fueron aproximadamente 667 °C, 707 °C, 760 °C y 815 °C para cada caso.

En la figura 4.3.1 se ha representado el comportamiento de los productos gaseosos más representativos: H_2 y CH_4 . A medida que aumenta la temperatura, se forma mayor cantidad de metano como producto intermedio de la descomposición del ácido acético (r.3.2), lo que conlleva la ralentización de la reducción del sólido. Desde el punto de vista de la reducción, si se observa la evolución del H_2 , la temperatura óptima estaría entre 700 y 750 °C, aunque no existe gran diferencia en cuanto a tiempo debido al comportamiento del metano.

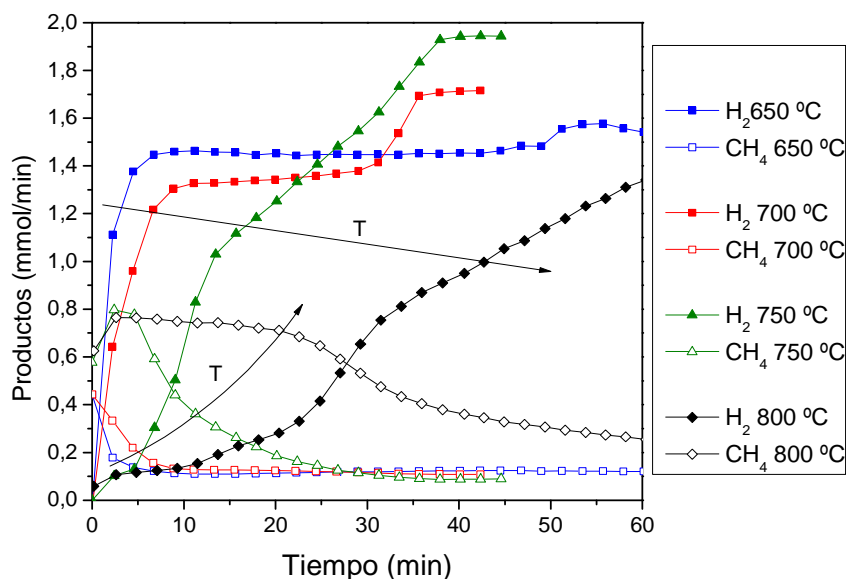


Figura4.3.1.- Efecto de la temperatura en la distribución de productos en la reducción con ácido acético en ausencia de catalizador

En el anexo H. Se muestran con más detalle los flujos molares de productos en base seca, la evolución de los errores de los balances de materia a lo largo del tiempo, la temperatura en el reactor para cada reducción, así como la evolución de la sobrepresión a lo largo de las reducciones.

4.3.2. ETAPA DE OXIDACIÓN

Las etapas de oxidación se realizan a 550 °C nominales (Temperatura reactor = 590 °C aproximadamente). Se alimentó un caudal de 250 NmL/min con un 25 %v de agua, 5 %v de N_2 como patrón interno, y un 70 %v de Ar como inerte a presión atmosférica. La temperatura nominal de trabajo es la mínima a la que el horno opera de manera estable, estando dentro del rango empleado en estudios previos del grupo (Lorente, 2009), e intentando aumentar la eficiencia del proceso utilizando temperaturas de trabajo menores para la oxidación.

Dado que en los productos de salida únicamente se observa H_2 y H_2O (no cuantificable), se puede afirmar que las deposiciones carbonosas actúan como inertes (no se aprecian especies CO_x) y que el hidrógeno producido es de alta pureza. Por tanto la única reacción apreciable es la (r.3.6.) en sentido inverso, tal y como se mencionó en el capítulo 3. A continuación se muestra la evolución de la conversión teórica de H_2O (calculada a partir del H_2 producido) para cada oxidación realizada a diferentes temperaturas de reducción.

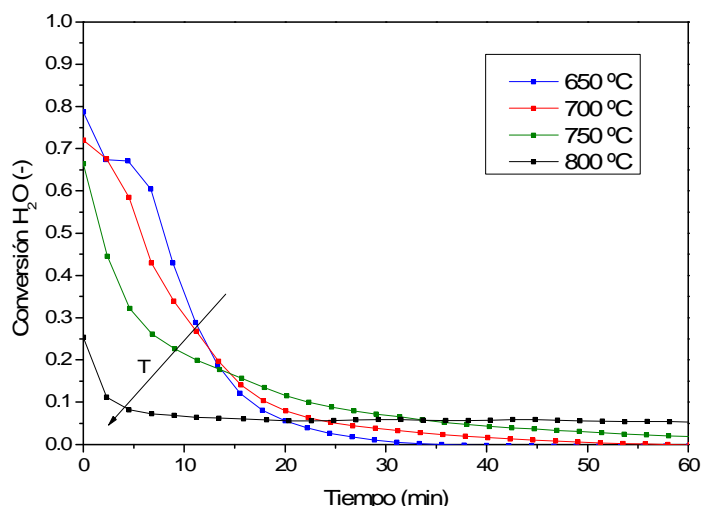


Figura 4.3.2.- Evolución de la conversión de H_2O en las oxidaciones a 550 °C, modificando la temperatura de reducción en ausencia de catalizador

Se observa que la conversión obtenida por minuto depende de la historia térmica del sólido, definiendo historia térmica como el castigo que sufre el sólido al permanecer a altas temperaturas una cierta cantidad de tiempo como hierro metálico. A mayor temperatura en las reducciones, la conversión máxima es menor en las oxidaciones, ralentizando el proceso de oxidación. Si bien la conversión máxima (de equilibrio) no puede ser superior a 75% a la temperatura de trabajo (550 °C).

Dada la influencia que tiene el castigo térmico del sólido sobre la posterior oxidación, es necesario reducir el tiempo empleado en las reducciones. Por ello se planteó adicionar catalizador al sólido triple de manera que éste minimizase la formación de metano como producto intermedio de la descomposición del ácido acético, y por lo tanto se limitase el tiempo necesario para reducir el sólido.

4.4 Efecto del catalizador en la descomposición de ácido acético (sin óxido “triple”)

Con el fin de observar el efecto de la adición de catalizador en ausencia del óxido de hierro, se realizó un experimento “en blanco” a 700 °C nominales en el que únicamente se introdujo en el lecho 0.1875 g de catalizador; la misma cantidad que se empleará en los experimentos. Las condiciones de operación son las estándar o de referencia (1.12 mmol/min CH_3COOH alimentado).

En la figura 4.4.1 se representa la evolución de los productos gaseosos. Como se puede observar, el catalizador permite la descomposición a H_2 y CO . Sin embargo la conversión va disminuyendo a lo largo del tiempo correspondiéndose a un proceso de desactivación del catalizador. También se puede ver un aumento de los errores debido, probablemente, a la disminución de la conversión de ácido acético por desactivación. No obstante, dado que no se cuantifica el ácido acético, también sería posible un cambio de selectividad hacia los productos condensables. Además de los productos gaseosos mostrados, se detectó etileno en concentraciones menores a un 1 %v y por otro lado vapores correspondientes a acetona, agua y

ácido acético. En este proceso de desactivación se observó la presencia de coque provocando un aumento continuado de la sobrepresión del sistema.

En la figura 4.4.2 se observa la evolución de los errores para cada elemento, a raíz de la caída de conversión aumenta el error dado que no se cuantifica el ácido acético que está saliendo sin reaccionar, ya que condensa en la celda *Peltier*.

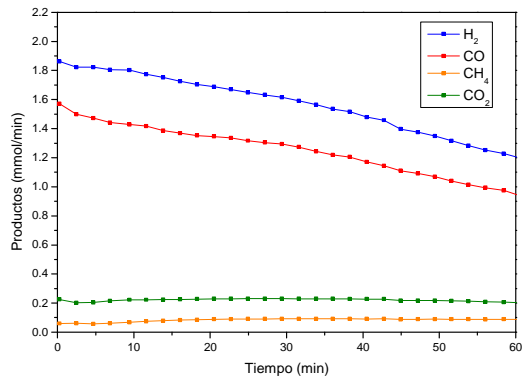


Figura 4.4.1

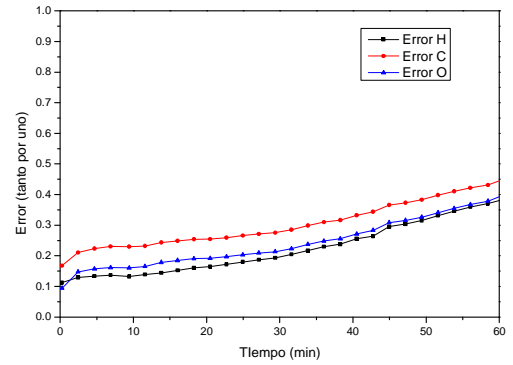


Figura 4.4.2

Figuras 4.4.1. y 4.4.2. Flujos molares gaseosos correspondiente al “blanco” a 700 °C con catalizador y Errores de los balances de materia, respectivamente.

5. RESULTADOS CON SÓLIDO TRIPLE CON CATALIZADOR

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos cuando el sólido triple incorporaba una pequeña cantidad de catalizador. En primer lugar, se realiza el estudio de la influencia de la variación de la temperatura de reducción en las etapas de reducción y oxidación. Por último, se describe el efecto que tiene la variación de la presión parcial del ácido acético alimentado.

5.1. Efecto de la temperatura de reducción sobre el óxido de hierro en presencia de catalizador

5.1.1. ETAPA DE REDUCCIÓN

En este punto se muestran los resultados obtenidos en las reducciones a las mismas temperaturas empleadas anteriormente cuando la mezcla de sólido “triple” con arena tiene incorporada una pequeña cantidad del catalizador de níquel descrito anteriormente (Véase capítulo 2.3).

En los experimentos realizados con catalizador, el lecho está constituido por 2.49 g compuesto de un 67.5%w de sólido triple, un 7.5%w de catalizador y un 25%w de arena. La corriente alimentada consta, al igual que en el estudio anterior (condiciones de referencia), de 250 NmL/min con un 10%v de CH_3COOH , un 5%v de N_2 como patrón interno y un 70%v de Ar a presión atmosférica.

En la figura 5.1.1 se muestra la reducción a 700 °C incorporando catalizador. En línea discontinua se aprecian el H_2 y el CH_4 correspondientes al experimento estándar. Las principales diferencias respecto al sólido sin catalizador, son la reducción del tiempo, antes se empleaban 37 minutos en reducirse mientras que ahora se emplean 28 minutos. Por otro lado, la presencia del catalizador favorece la descomposición del CH_4 como se esperaba. Por tanto, existe cierto efecto sinérgico entre el óxido de hierro y el catalizador que provoca que el catalizador no se desactive y que el óxido de hierro sea capaz de reducirse en menos tiempo.

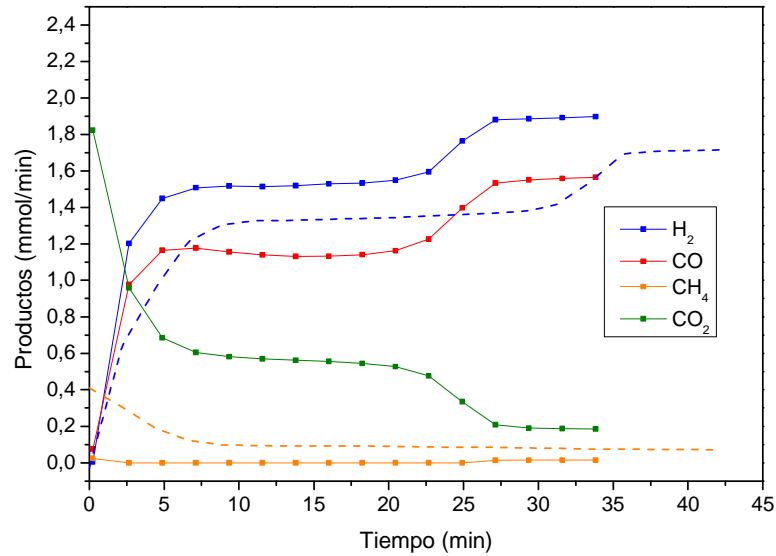


Figura 5.1.1.- Reducción con ácido acético a 700 °C en presencia de catalizador

En la figura 5.1.2 se puede apreciar como a medida que aumenta la temperatura disminuye el tiempo que necesita el sólido para reducirse, así como aumenta la cantidad de gases mayoritarios en la reducción. (H_2 y CO), en detrimento de las especies oxidantes (CO_2 y H_2O - no representadas-).

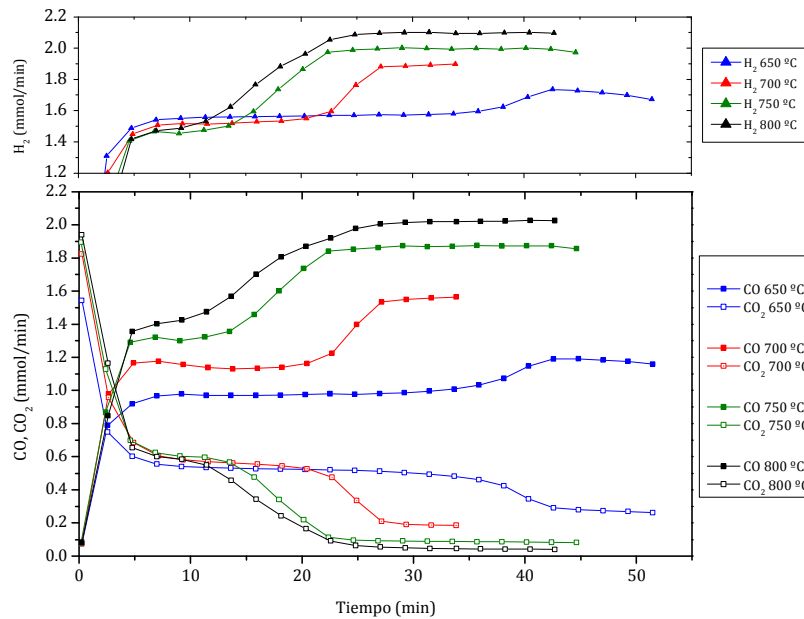


Figura 5.1.2.- Efecto de la temperatura en la distribución de productos en la reducción con ácido acético en presencia de catalizador

En la figura 5.1.3 se han representado sobre el diagrama de Baur-Glaessner, (Baur y Glaessner, 1903), los valores del ratio $[CO] / ([CO] + [CO_2])$ de los puntos correspondientes al tramo de pseudo-equilibrio entre Fe_3O_4/Fe y del tramo de caudales de producto constantes, una vez finalizada la reducción del sólido. En la figura 5.1.3 se observa que los ratios a tiempos superiores a 50 minutos coinciden prácticamente con el valor de equilibrio marcado por la

reacción *Water Gas Shift* (Eq. WGSR). En dicha figura, a un tiempo de aproximadamente 10 minutos los valores se alejan ligeramente de los valores de equilibrio teóricos. Una posible explicación sería que, en las condiciones de operación establecidas, el tiempo de contacto fuera insuficiente para llegar a dicho equilibrio.

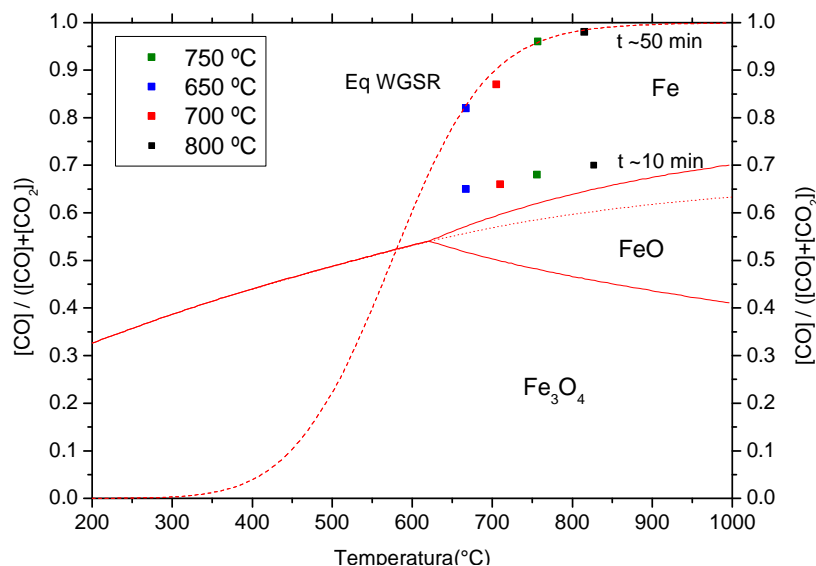


Figura 5.1.3. Valores de pseudo-equilibrio experimentales en el diagrama de Baur-Glaessner.

En el anexo J se pueden ver con más detalle los flujos molares, errores de los balances de materia, así como la evolución de la temperatura en el reactor para cada reducción.

5.1.2. ETAPA DE OXIDACIÓN

Las etapas de oxidación se realizaron de manera análoga a la descrita en el capítulo 4.1. El comportamiento obtenido es muy similar al caso en el que no se empleaba catalizador. Si bien, la cantidad de hidrógeno producido es mayor en este caso. Este punto se verá con más detalle en el capítulo 6. Los principales resultados se muestran en la figura 5.1.4.

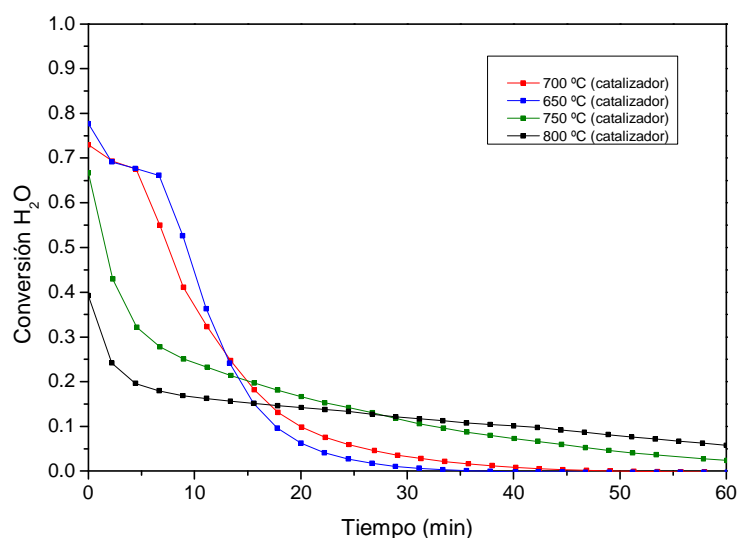


Figura 5.1.4. Evolución de la conversión teórica de H_2O (tanto por uno) en las oxidaciones modificando la temperatura de reducción en presencia de catalizador

5.2. Influencia de la presión parcial de reactante en la reducción del óxido de hierro en presencia de catalizador

5.2.1. ETAPA DE REDUCCIÓN

En el presente estudio se realizaron diferentes experimentos adicionando diferentes concentraciones de ácido acético en la corriente de alimentación (entre 5%v y 15%v a presión atmosférica) a 700 °C (nominales). Se mantuvo el mismo caudal empleado anteriormente, 250 NmL/min, adicionando un 5%v de N₂ como patrón interno y completando el balance con Ar. La composición y la cantidad del lecho son las mismas que las mostradas en el punto 5.1.

La distribución de productos en la reducción es análoga al caso mostrado en el apartado 5.1. Para poder ver el efecto que tiene el cambio de presión parcial alimentada en los equilibrios de las especies sólidas, se muestra en la figura 5.2.1 el ratio $[CO] / ([CO] + [CO_2])$, junto con su valor de equilibrio teórico a la temperatura del reactor, 707°C. Los flujos molares de productos de reducción, errores de balances de materia y evolución de la temperatura se pueden consultar en el anexo K.

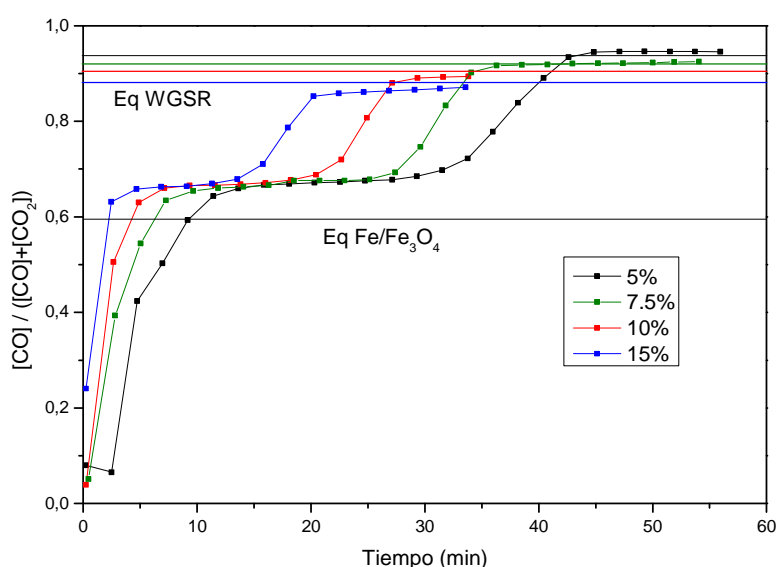


Figura 5.2.1.- Efecto de la variación de la presión parcial de ácido acético alimentado en la evolución del Ratio $[CO]/([CO]+[CO_2])$

Como se aprecia en la figura 5.2.1, al aumentar la presión parcial de ácido acético alimentada, se reduce la relación entre el peso de sólido y el flujo molar alimentado, provocando una disminución del tiempo necesario para la reducción completa.

Así mismo, se observa que se mantiene la distancia respecto al equilibrio entre Fe/Fe₃O₄, ya analizado en el punto 5.1. Además se observa una tendencia creciente del valor del ratio de equilibrio correspondiente a la reacción WGS, a medida que se disminuye la presión parcial de ácido acético alimentado.

5.2.2. ETAPA DE OXIDACIÓN

El efecto del cambio de presión parcial de ácido acético no tiene prácticamente influencia en la posterior oxidación, como se puede ver en la figura 5.2.2. Las pequeñas diferencias observadas, como que la oxidación del 5% es sensiblemente más lenta que la del 15%, son debidas a la historia térmica en la etapa de reducción, ya que conforme se reduce la presión parcial de reactivo aumenta el tiempo necesario para completarse la reducción.

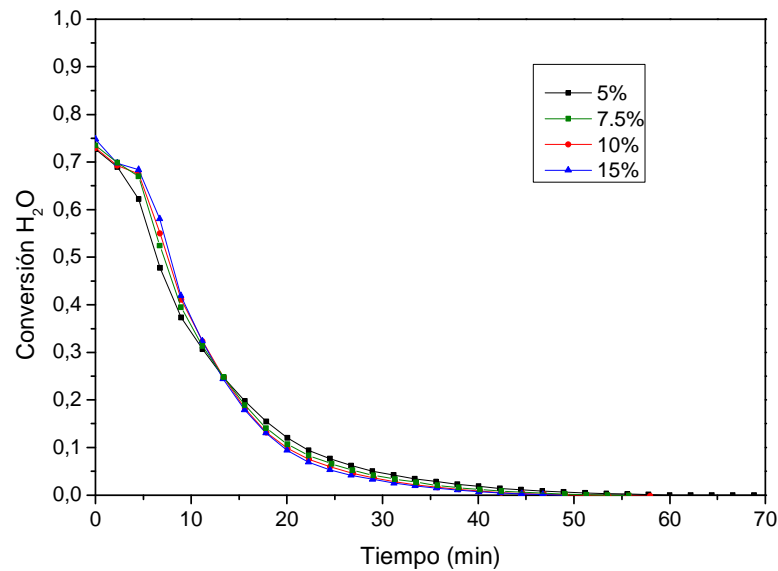


Figura 5.2.2.- Efecto del cambio de la presión parcial de ácido acético alimentado en la conversión del H_2O (tanto por uno) de las oxidaciones

6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN EN EL RENDIMIENTO DE H_2 A LO LARGO DE LOS CICLOS REDOX.

En la figura 6.1 se muestra el rendimiento a hidrógeno obtenido en cada uno de los ciclos realizados en el rango de temperaturas empleado en las reducciones.

$$\left(\frac{gH_2}{100gFe} \right) = \frac{gH_{2oxidación} \cdot 100}{gFe_{lecho}}$$

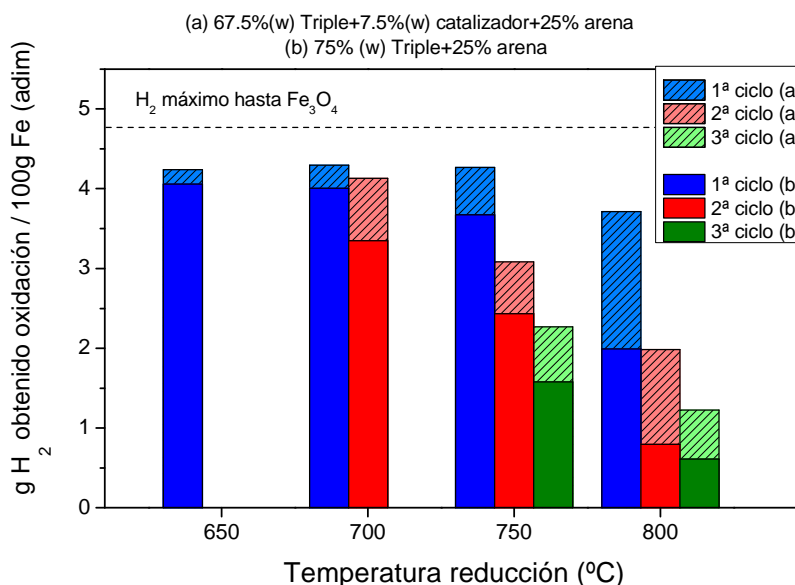


Figura 6.1.- Influencia de la temperatura en el rendimiento a H_2 del óxido a lo largo de los ciclos en muestras (a) con catalizador y (b) sin catalizador

El empleo del catalizador provoca una disminución del tiempo necesario en la reducción y con ello un menor desgaste térmico, traduciéndose en un mayor rendimiento a H_2 en todas las temperaturas empleadas.

A su vez, se observa que los óxidos de hierro presentan una disminución en su capacidad de generación de hidrógeno con el paso de los ciclos y la repetida alternancia de atmósferas reductoras a oxidantes. Este fenómeno está motivado por el colapso de su estructura (Peña et al., 2006), (Durán et al., 2008). Este efecto unido al desgaste térmico (mayor tiempo a temperaturas altas en estado de hierro metálico), provoca que a 800 °C se den las mayores caídas de rendimiento entre ciclos consecutivos.

El deterioro de la estructura del sólido provoca que cada vez haya menor cantidad de sólido apto para reducirse, lo que conlleva una disminución del tiempo necesario para reducir el sólido. Este hecho se muestra ejemplificado en la figura 6.2.

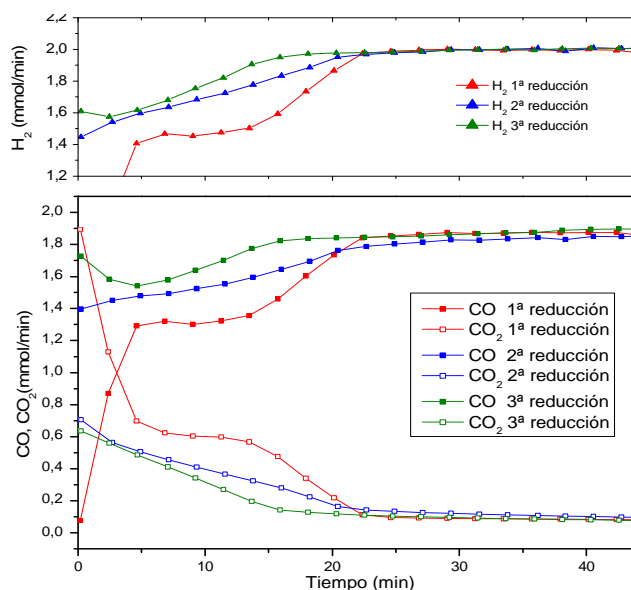


Figura 6.2.- Influencia del nº de ciclos en la etapa de reducción a 750 °C en presencia de catalizador

Independientemente del empleo de catalizador, a las temperaturas más bajas (650 -700 °C) se obtienen los mayores rendimientos a H₂. Sin embargo el aumento de la sobrepresión por la acumulación de coque limita el número de ciclos. Adicionalmente, las temperaturas bajas implican tiempos más prolongados de reducción (menor velocidad de reducción) y consiguientemente mayores consumos energéticos. A pesar de esto, dado que éste actúa como inerte se garantiza la obtención de hidrógeno de alta pureza.

La temperatura óptima de trabajo estaría, por tanto, entre unos 700 °C y 750°C, empleando catalizador. En estas temperaturas se llega a un compromiso entre la velocidad de la reducción y el H₂ producido.

7. CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO TRAS LAS REACCIONES

Se ha comprobado la existencia de deposiciones carbonosas en el lecho de sólido provocadas por la descomposición del ácido acético o por la reacción de *Boudouard*. En trabajos realizados anteriormente (Campo et al, 2013), se observó que la presencia del óxido metálico favorecía la formación de nanofilamentos de carbono, estructuras de alto valor añadido en caso de poder ser aisladas.

Se realizaron diversos análisis TEM y Raman con el fin de caracterizar dichas deposiciones carbonosas. Por otro lado se realizaron análisis XPS y XRD, con el fin de comprobar las especies predominantes en la muestra de sólido exhausta. Todos los análisis realizados se pueden observar con más detalle en el anexo L.

A continuación (Figuras 7.1 a 7.4), se muestran las imágenes obtenidas por microscopía TEM realizadas con muestras pertenecientes a los experimentos realizados a 650 °C y 800 °C con un 10% v de ácido acético alimentado a presión atmosférica.

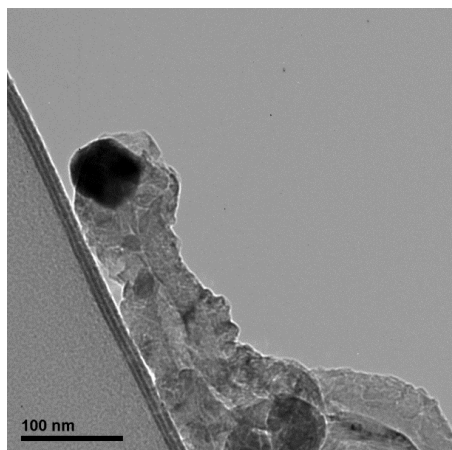


Figura 7.1.- Análisis TEM del coque formado tras un ciclo a 650 °C en ausencia de catalizador

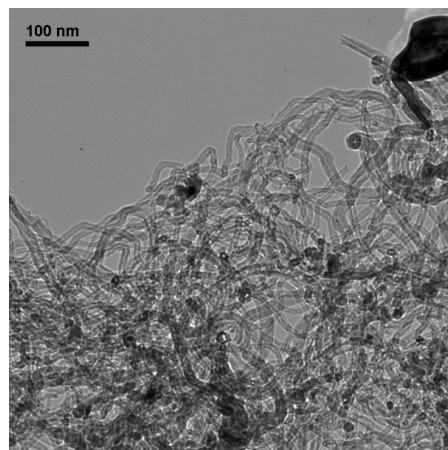


Figura 7.2.- Análisis TEM del coque formado tras un ciclo a 650 °C en presencia de catalizador

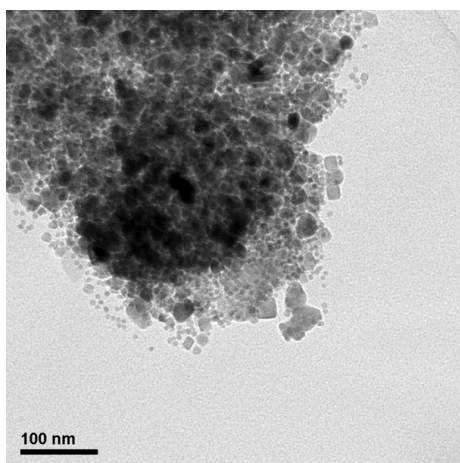


Figura 7.3.- Análisis TEM del coque formado después de tres ciclos a 800 °C en ausencia de catalizador

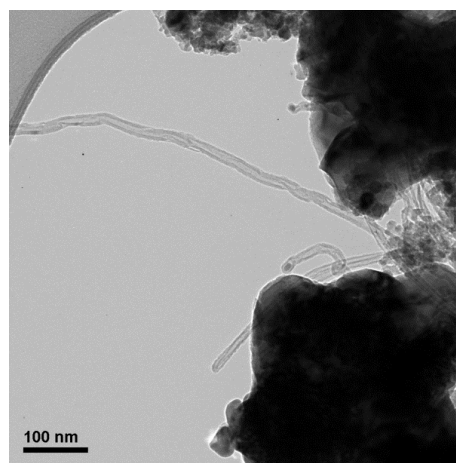


Figura 7.4.- Análisis TEM del coque formado después de tres ciclos a 800 °C en presencia de catalizador

En las muestras correspondientes a 650 °C se observaron filamentos de carbono, la diferencia principal, como se puede apreciar en las figuras 7.1. y 7.2. es el tamaño, así como la disposición

de estos. En el caso de la figura 7.1, correspondiente a una muestra sin catalizador, los filamentos tienen un mayor diámetro. En cambio en la muestra en la que se introdujo catalizador, los filamentos son de un tamaño mucho menor y una longitud mayor, mostrando una mayor estructuración del coque.

A 800 °C únicamente se observaron en la muestra que contenía catalizador, pero en un número menor al de 650 °C.

El crecimiento de los filamentos se realiza por la migración de carbono en el filamento. En primer lugar se deposita carbono sobre el metal, y éste actúa como punto de nucleación para el crecimiento. En la figura 7.5. se observa el espectro Raman del carbono correspondiente a una muestra de sólido con catalizador oxidada, y otra únicamente reducida a 700°C. La banda G a 1571 cm^{-1} corresponde a la grafitización del material carbonoso y la banda D a 1345 cm^{-1} la cantidad de defectos que contiene. La relación entre la intensidad de ambos picos da una ligera idea del tipo de carbono encontrado, que coincide con lo observado por microscopía TEM: existen nanofilamentos de carbono. Al no existir diferencias entre ambos espectros, se confirma que no hay cambios en su estructura y por tanto la inertidad de las deposiciones formadas.

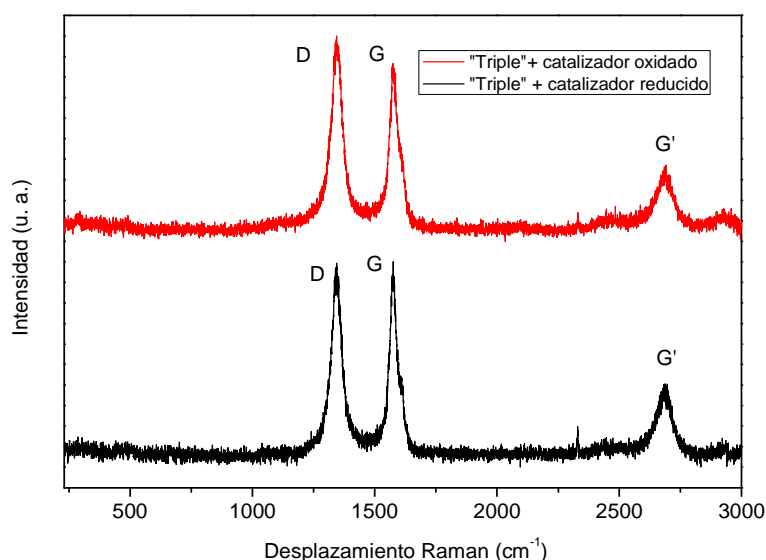


Figura 7.5. Espectro Raman del carbono de las muestras oxidada y reducida a 700 °C en presencia de catalizador

8. AJUSTE INTEGRAL DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE ÓXIDOS DE HIERRO CON CATALIZADOR

En el presente capítulo se describirá el funcionamiento del algoritmo realizado con MATLAB®, con el fin de disponer de una herramienta que permita el modelado del comportamiento del reactor de lecho fijo en condiciones diferentes a las condiciones de operación. Como se ha visto anteriormente, la adición de catalizador al lecho proporciona los mayores rendimientos a H₂, por lo que de cara al ajuste cinético, únicamente se han empleado dichos experimentos. El modelo de reactor es uniaxial (desprecia la coordenada radial), lo cual es coherente con la reducida dimensión del reactor real y opera en estado no estacionario (dependiente del tiempo). Por tanto deberá resolverse un sistema constituido por ecuaciones EDP, insertas en un algoritmo de optimización de los parámetros cinético basado en el algoritmo de *Levenberg-Marquardt*.

8.1. Simulación del reactor de lecho fijo

El código del algoritmo para la simulación del reactor se encuentra en los anexos P y Q. A continuación se presenta una descripción resumida de su funcionamiento:

- 1- Se introducen como variables de entrada las constantes cinéticas correspondientes al mecanismo de reacción propuesto, la temperatura promedio medida experimentalmente y la composición del reactivo introducido (ácido acético para las reducciones y agua para las oxidaciones).
- 2- Se definen los valores constantes: dimensiones del reactor, caudal introducido, presión del sistema, la cantidad de hematita presente en el sólido y las constantes de equilibrio dentro del rango de temperaturas empleado (calculadas mediante el programa comercial HSC 5®).
- 3- El método de cálculo empleado es el método de diferencias finitas. Para ello se parte de la ecuación general de diseño del reactor para cada especie *e*.

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + u \frac{\partial n_e}{\partial z} - D \frac{\partial^2 n_e}{\partial z^2} = (-r_e) \quad (\text{ec.8.1})$$

Donde n_e representa el flujo molar de la especie “e” en cada punto (eje “z”) y cada instante (“t”), y $(-r_e)$ la velocidad de generación o desaparición de la especie “e” en cada punto y cada instante.

El término difusivo se desprecia dado que $D \ll u$ (velocidad lineal del fluido).

Se definen los incrementos (para cada especie “e”):

$$\frac{\partial n_{i,j}}{\partial t} = \frac{n_{i,j} - n_{i-1,j}}{h} \quad (\text{ec.8.2})$$

$$\frac{\partial n_{i,j}}{\partial z} = \frac{n_{i,j} - n_{i,j-1}}{k} \quad (\text{ec.8.3})$$

Siendo *h* y *k* las longitudes de paso de integración que se dan para el tiempo (*t*) y el espacio (*z*), respectivamente.

Sustituyendo las ec.8.2 y ec.8.3 en la ec.8.1 se obtiene la expresión mediante la cual se calcula el caudal molar de cada especie para cada incremento de t y z .

$$n_{i,j} = \frac{\frac{1}{h}n_{i-1,j} + \frac{u}{k}n_{i,j-1} + (-r)}{\frac{1}{h} + \frac{u}{k}} \quad (\text{ec.8.4})$$

4- Finalmente el programa devuelve como salida la evolución de los flujos molares a lo largo del tiempo.

8.2. Cinéticas de reacción

8.2.1 ETAPA DE REDUCCIÓN

Se ha desestimado la transformación de hematita a magnetita ya que ésta reacción únicamente tiene lugar en la primera reducción y es una reacción de muy alta velocidad comparada con la transformación de magnetita en hierro. Dado que este paso es irrelevante desde el punto de vista de la producción de H_2 en los restantes ciclos, el ajuste posterior se realiza obviando los siete primeros minutos de los primeros ciclos.

El modelo cinético elegido junto con cada reacción se muestra en la Tabla 8.2.1:

Tabla 8.2.1.- Modelo cinético: etapa de reducción

Reacción		Modelo cinético
$CH_3COOH \longrightarrow 2H_2 + 2CO$	(r.8.2.1)	$(r_1) = k_1 \cdot P_{CH_3COOH}$
$CH_3COOH \longrightarrow 2H_2O + 2C$	(r.8.2.2)	$(r_2) = k_2 \cdot P_{CH_3COOH}$
$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	(r.8.2.3)	$(r_3) = k_3 (P_{H_2} \cdot P_{CO_2} - P_{H_2O} \cdot P_{CO} / K_{WGS})$
$H_2 + 0.25Fe_3O_4 \rightleftharpoons 0.75Fe + H_2O$	(r.8.2.4)	$(r_4) = n_{sólido} \cdot k_4 \cdot \left(P_{H_2} - \frac{P_{H_2O}}{(K_{eq,H_2} + K_{corr,H_2})} \right) \cdot (1 - X_s)^{2/3}$
$CO + 0.25Fe_3O_4 \rightleftharpoons 0.75Fe + CO_2$	(r.8.2.5)	$(r_5) = n_{sólido} \cdot k_5 \cdot \left(P_{CO} - \frac{P_{CO_2}}{(K_{eq,CO} + K_{corr,CO})} \right) \cdot (1 - X_s)^{2/3}$

Donde K_{eq} : constante de equilibrio; X_s : conversión del sólido; p_i : presión parcial de la especie “i”; $n_{sólido}$: moles de sólido corregidos. ($n_{sólido} = n_{Fe_3O_4} \cdot n_{ex}$), k_i : constante cinética.

En la tabla anterior aparece el parámetro K_{corr} . Éste es una variable “extra” que se introduce con el fin de poder simular el hecho de que en el tramo de pseudo-equilibrio entre Fe_3O_4 y Fe , no se llega al equilibrio termodinámico.

A su vez se introduce el parámetro n_{ex} , el cual modifica la cantidad de moles de sólido que hay presente. De esta forma se corrige el efecto que tiene el desgaste del sólido y la pérdida de capacidad de reducción.

Para validar la introducción de los parámetros “extra” de las reducciones, se realizaron varios ajustes de forma paralela, introduciendo dichos parámetros como variables o suprimiéndolos. Los resultados de dichas pruebas se recogen en el anexo M.1.

8.2.2 ETAPA DE OXIDACIÓN

En las oxidaciones únicamente es necesaria la reacción (r.8.2.6) junto con la correspondiente ecuación cinética. El modelo se presenta en la Tabla 8.2.2.

Tabla 8.2.2.- Modelo cinético: etapa de oxidación

Reacción	Modelo cinético
$H_2O + 0.75Fe \rightleftharpoons 0.25Fe_3O_4 + H_2 \quad (r.8.2.6)$	$(r_1) = n_{sólido} \cdot k_1 \cdot \left(P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}}{K_{eq}} \right) \cdot (1 - X_s)^p$

En este caso se reduce el número de variables a dos: La constante cinética correspondiente a la oxidación del óxido de hierro “ k_1 ” y el parámetro “ p ”. El valor de n_{ex} se mantiene constante, correspondiéndose con el oxígeno ganado por el sólido en las oxidaciones calculado a partir de los datos experimentales. En el anexo M.2 se observa la influencia del parámetro p .

8.3. Optimización

Una vez realizado el modelado del reactor y definidas las ecuaciones cinéticas, se procedió a ajustar los datos experimentales mediante el algoritmo de *Levenberg-Marquardt*. Dicho algoritmo permite encontrar una solución rápida en pocas iteraciones, siempre y cuando el valor inicial esté próximo a la solución. En la figura 8.3.1 se representa el organigrama de la optimización.

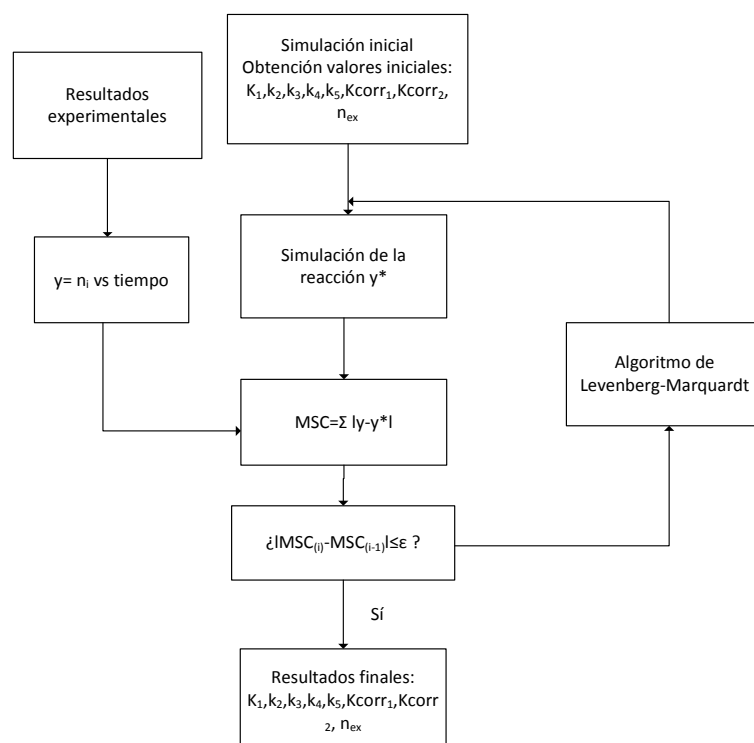


Figura 8.3.1- Organigrama de Optimización

Para la obtención de los valores iniciales se realizó un estudio previo, en el cual, se ajustaron las curvas por intervalos. En primer lugar se ajustó el tramo correspondiente al equilibrio final.

Dado que experimentalmente se ha observado que este intervalo está marcado por el equilibrio WGS, se introdujeron como variables las constantes cinéticas de descomposición del ácido acético y la de dicho equilibrio, (k_1, k_2, k_{wgs}).

Seguidamente, marcando como constantes los valores anteriormente calculados, se procede a ajustar el pseudo-equilibrio correspondiente al equilibrio Fe_3O_4/Fe , que vendrá marcado por las constantes cinéticas de reducción del sólido (k_4, k_5) y los parámetros K_{corr} que, como ya se ha comentado, corregirán el desfase respecto al equilibrio.

Dado que el tiempo de cálculo para cada reducción se incrementa hasta 4 horas y para las oxidaciones a 15 minutos, se empleó el clúster HERMES de computación de alto rendimiento del i3A, (<http://web.hermes.cps.unizar.es/wiki/index.php/Inicio>), para poder realizar la optimización de todos los experimentos de manera simultánea.

8.4. Análisis de los resultados obtenidos en la optimización

8.4.1 ETAPA DE REDUCCIÓN

En las reducciones, los mejores ajustes se han obtenido cuando todos los parámetros son variables (ver anexo M). Se puede observar en la tabla 8.4.1 que los valores obtenidos para las constantes cinéticas carecen de sentido físico. Tanto las constantes k_1 y k_2 como las constantes k_{H_2} y k_{CO} , no siguen comportamientos crecientes con la temperatura, y por tanto contravienen la ley de Arrhenius.

Tabla 8.4.1.- Etapa de reducción: Ajuste integral de datos con los parámetros n_{ex} y K_{corr} como variables

T (°C)	Nº ciclo	%	k_1	k_2	k_{wgs}	k_{H_2}	k_{CO}	K_{corrH_2}	K_{corrCO}
667	1	10	23717.6	12028.2	35144.5	7674.2	4791.1	-0.02	-0.39
707	1	10	19740.5	5817.7	24078.6	4494.2	5325.6	-0.02	-0.27
707	1	5	62782.0	9365.8	24490.8	3022.4	3003.3	-0.02	-0.26
707	1	7.5	38882.7	8287.3	29987.2	5094.4	4276.3	-0.06	-0.28
707	1	15	58149.4	20655.1	19730.5	3057.0	3519.8	-0.01	-0.25
760	1	10	25535.2	3937.9	12865.9	2058.1	1839.1	-0.02	-0.22
815	1	10	74146.6	6634.3	11752.5	1043.8	943.6	0.01	-0.12

Unidades: k_1, k_2 mmol/bar min; k_{wgs} : mmol/bar² min; k_{H_2}, k_{CO} : 1/bar min; K_{corr} : adim.

Por lo tanto el modelo propuesto para las reducciones no sirve para obtener los valores de las constantes de la ecuación de Arrhenius (factor preexponencial y energía de activación), aunque sí puede ser empleado como herramienta para predecir la evolución de las reducciones en situaciones intermedias a las que se han realizado experimentalmente.

A modo de ejemplo, a la figura 8.4.1 muestra los valores experimentales (puntos) frente a las curvas simuladas (líneas) para un experimento a 707 °C (temperatura del lecho) y composición de ácido acético del 10% a presión atmosférica. Se puede ver que el comportamiento se ajusta perfectamente a partir de la zona de la primera reducción. En este caso la coeficiente de regresión es $r^2=0.9684$.

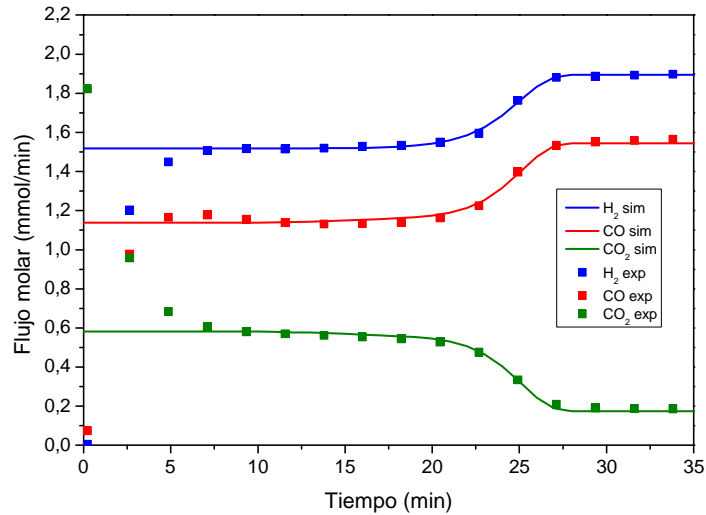


Figura 8.4.1.- Simulación reducción con catalizador a 707°C con un 10% de ácido acético alimentado

En la figura 8.4.2 se observa el comportamiento de los parámetros “extra” en función de la temperatura. De cara al planteamiento de un modelo alternativo el valor de K_{corrH2} es despreciable. Por tanto únicamente es necesario mantener dicho parámetro para la reacción de reducción del sólido con CO. Dado que la evolución respecto al valor de la constante de equilibrio es prácticamente lineal, se podría introducir el cálculo en el modelo de este parámetro a partir de dicho ajuste.

En la figura 8.4.3 se observa la relación existente entre las dos reacciones de descomposición del ácido acético, la cual está marcada principalmente por el descenso de la constante k_2 a medida que la temperatura aumenta. Teniendo en cuenta que la descomposición mediante la reacción 8.3.1 es preferible que a través de 8.3.2, para así evitar la formación de carbono, la relación indica que a mayor temperatura obtenemos un mejor rendimiento.

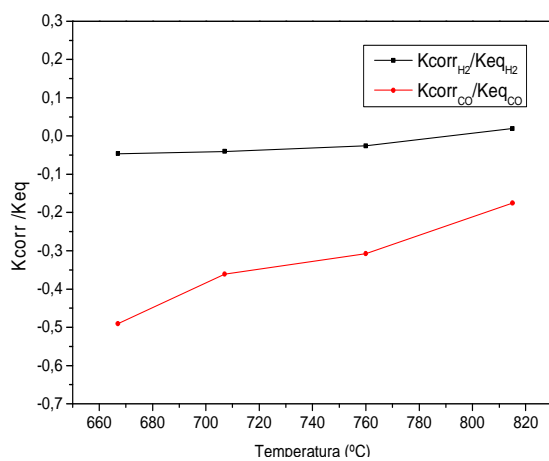


Figura 8.4.2.- Relación entre K_{corr} y K_{eq} vs $T(^{\circ}C)$

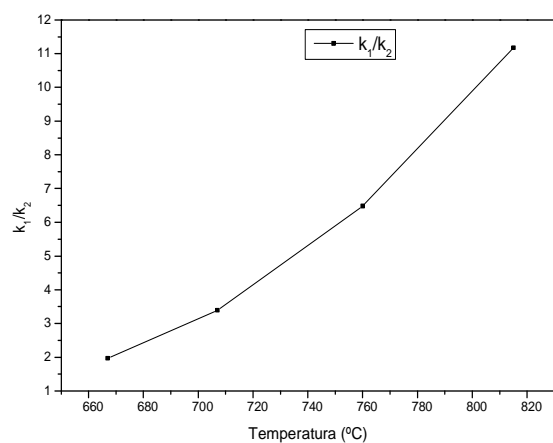


Figura 8.4.3.- k_1/k_2 vs $T(^{\circ}C)$

8.4.1 ETAPA DE OXIDACIÓN

En el caso de las oxidaciones, se realizó como estudio inicial el ajuste integral de las variables experimentales manteniendo el parámetro “ p ” como variable.

Los resultados de dicho estudio se muestran en la Tabla 8.4.2:

Tabla 8.4.2.- Modelo cinético: etapa de oxidación

T (°C)	nº ciclo	%	k_1 (1/bar min)	p	n_{ex}	Sse	Sst	R^2	R^2 ajustado	MSC
667	1	10	1419.2	1.08	0.888	0.0457	8.7919	0.9948	0.9941	5.02
707	1	10	1158.1	1.35	0.899	0.049	8.9169	0.9945	0.9940	5.05
707	1	5	945	1.46	0.906	0.0661	7.5633	0.9913	0.9905	4.59
707	1	7.5	1115.1	1.44	0.906	0.0625	8.0591	0.9923	0.9915	4.69
707	1	15	1251.6	1.36	0.9	0.0502	8.3575	0.994	0.9933	4.92
760	1	10	246.7	1.12	0.9	0.0752	2.4166	0.9689	0.9666	3.34
815	1	10	110.8	0.59	0.827	0.0336	0.6078	0.9447	0.9409	2.77

Siendo SSe: Suma de errores al cuadrado, SST: Suma total de cuadrados, MSC: Criterio de Selección del Modelo.

Es necesario señalar que tanto la temperatura como las concentraciones de ácido acético se refieren a la reducción previa a la oxidación. Todas las oxidaciones, se han simulado a una temperatura de 590 °C introduciendo un 25%v de agua en la alimentación a presión atmosférica.

La constante k_1 es una constante cinética aparente, dado que si la cinética de oxidación del sólido fuera independiente de su historia térmica, dicha constante debería ser constante para una misma temperatura. Como se observa en la figura 8.4.4 el parámetro k_1 tiene en cuenta dicha historia térmica, y su comportamiento concuerda con lo visto experimentalmente.

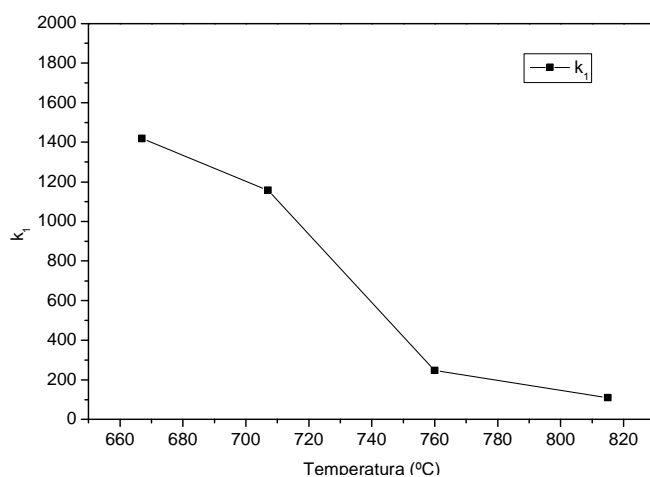


Figura 8.4.4.- k_1 vs T(°C)

En cambio en el caso de las oxidaciones posteriores a las reducciones realizadas a 700 °C (nominales), se observa que el parámetro “ k_1 ” tiene una tendencia creciente con la concentración. A menores concentraciones de alimentación, necesita más tiempo para completar

la reacción, por lo que el castigo térmico es mayor y por tanto la velocidad de reacción se ve mermada.

Así mismo se comprobó la influencia que tenía el mantener constante e igual a 1 el parámetro “ p ” y como se puede observar en el anexo M, el comportamiento del parámetro “ k_I ” es muy semejante a lo ya observado.

9. CONCLUSIONES

En el presente proyecto se ha llevado a cabo la producción de hidrógeno de alta pureza mediante el proceso “*steam iron*” a partir de un compuesto modelo de la fracción ácida propia del bio-oil: el ácido acético.

Se ha demostrado que la corriente reductora generada a partir de la descomposición del mismo en un intervalo de temperaturas comprendido entre 650 °C y 800°C es capaz de reducir al óxido de hierro hasta los niveles de oxidación más bajos. Además, en aras a optimizar el proceso, se ha añadido al óxido de hierro con un 7.5%(w) de catalizador de Ni, con lo que se disminuye el tiempo necesario para que el sólido se reduzca y con ello se contribuye a un menor desgaste del óxido de hierro empleado.

Por lo tanto queda validado el uso del catalizador en el proceso “steam-iron” usando ácido acético como agente reductor.

La transformación de hematita (Fe_2O_3) en magnetita (Fe_3O_4) constituye una etapa rápida, a la que le sucede un periodo de velocidad de reducción constante de la magnetita (Fe_3O_4) en hierro metálico (Fe). Este tramo está determinado por un quasi-equilibrio entre las especies reductoras y las especies oxidantes. Tras este periodo con velocidad de reducción constante del lecho, se alcanza la reducción completa del sólido. Una vez alcanzado el estado de oxidación mínimo, se mantiene una actividad residual propia de la descomposición del ácido acético catalizada por el Ni. Así mismo la distribución de productos durante este período viene marcada principalmente por el equilibrio de la reacción *Water-Gas-Shift*.

Durante las reducciones se produce la deposición de coque sobre el lecho de manera constante a lo largo de toda la reducción, limitando el número de ciclos redox. Por este motivo, de cara a la operación en industrial, sería necesario alternar las etapas de reducción y oxidación con una tercera etapa de regeneración del lecho cada cierto número de ciclos. Ésta, previsiblemente debería llevarse a cabo con aire, o mejor corrientes de baja presión parcial de oxígeno.

Sin embargo, el coque acumulado permanece inerte en las posteriores oxidaciones realizadas a 550°C (nominales), permitiendo la producción de un hidrógeno de alta pureza apto para su aplicación en pilas de combustible tipo PEMFC (ausencia de CO_x).

Desde el punto de vista global del proceso, la temperatura de reducción idónea está entre 700°C y 750°C, permitiendo altas velocidades de reducción y a su vez una mayor recuperación de hidrógeno en la oxidación posterior.

Por otro lado, se ha realizado un modelo preliminar para el ajuste integral de los datos obtenidos experimentalmente cuando se añade catalizador. Se ha conseguido que el modelo concuerde con el comportamiento observado experimentalmente de forma heurística.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. Alifanti M., Baps B., Blangenois N., Naud J., Grange P., Delmon B., (2003). Characterization of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Mixed Oxides. Comparison of the Citrate and Sol-Gel Preparation Methods. *Chemistry of Materials*, 15:395-403
2. Al-Ubaid A., Wolf E.E. (1988). Steam reforming of methane on reduced non stoichiometric nickel aluminate catalysts. *Applied Catalysis*, 40,p.73.
3. Barroso-Quiroga M. M., Castro-Luna A. E., (2004). Catalytic activity and effect of modifiers on Ni based catalyst for the dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:6052-6056.
4. Bartels J.R., Pate M.B., Olson N.K. (2010). An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 8371-8384.
5. Baur E. , Glaessner A. (1903). Equilibrium Between Iron Oxides and Carbon Monoxide and Dioxide. *Journal of the Chemical Society*, 84(2): 423
6. Berenguer J. (2011). Estudio preliminar de la producción de hidrógeno a partir de biogás en lecho fijo. *Proyecto Fin de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
7. Bertero M., de la Puente G., Sedran U. (2012). Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. *Fuel*, 95:263-71.
8. Bleeker M.F. (2009). Pure hydrogen from pyrolysis oil by the steam-iron process. *PhD Tesis. University of Twente.*
9. Bleeker M.F., Veringa H.J., Kersten S.R.A (2009). Desactivation of iron oxide used in the steam-iron process to produce hydrogen. *Applied Catalysis A: General* 357: 5-17.
10. Bimbela F. (2009). Catalytic steam reforming of model compounds of the aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids in fixed bed. *Tesis Doctoral. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza.*
11. Bimbela F., Chen.D, Ruiz. J, García. L, Arauzo. (2012). Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids. *Applied Catalysis B:Environmental* 119-120:1-12.
12. Binnewies M., Milke E. (2002). Thermochemical data of elements and compounds. *Wiley-VCH.*
13. Bridgwater A.V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38:68-94.
14. Campo R. (2012). Producción y purificación de hidrógeno a partir de fracciones alcohólicas de bio-oil mediante "steam iron". *Proyecto Fin de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*

15. Campo R., Durán P., Plou J., Herguido J., Peña J.A. (2013). Combined production and purification of hydrogen from metanol using steam iron process in fixed bed reactor. *Journal of Power Sources* 242:520-526.
16. Campos D. (2011). Producción de hidrógeno a partir de biogás mediante reformado seco del metano y “steam-iron”. Influencia de la composición del sólido y de las variables de operación. *Proyecto Fin de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza.*
17. Caudron E.; Tfayli A., Monnier C., Manfait M., Prognon P., Pradeau D. (2011). Identification of hematite particles in sealed glass containers for pharmaceutical uses by Raman microspectroscopy. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 54:866-868.
18. Durán P., Romero E., Peña J.A., Herguido J. (2008). Separation and storage of hydrogen by redox process using modified iron oxides in fixed bed reactor. *Proceedings of the I Simposio Ibérico de Hidrógeno, Pilas de Combustible y Baterías Avanzadas (HYCELTEC), Bilbao, Spain.*
19. Escuer M. (2008). Proceso "steam-iron". Estudio de estabilidad de sólidos redox con capacidades mejoradas. *Proyecto fin de Carrera. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza.*
20. Fan M., Abdullah A., Bhatia S., (2009). Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas. *ChemCatChem*.1:192-208.
21. George S. (2010). Informe Lugano. *Capellades (Barcelona): Icaria editorial.S.A.* 1:17-77
22. Hacker V., Faleschini G., Fuchs H., Fankhauser R., Simader G., Ghaemi M., Spreitz B., Friedrich K. (1998). Usage of biomass gas for fuel cells by the SIR process. *Journal of Power sources*, 71: 226-230.
23. Hubber M.K. (1956). Nuclear energy and the fossil fuels. *Shell Development Company. Exploration and Production Research Division. Houston, Texas. Publication n°95.*
24. Iwasa N., Yamane T., Takei M., Ozaki J. (2009). Hydrogen production by steam reforming of acetic acid: Comparison of conventional supported metal catalysts and metal-incorporated mesoporous semectite-like catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 35:110-117
25. Lorente E. (2008). Estudio de sólidos con propiedades redox en aplicaciones de aprovechamiento de hidrógeno. *Tesis Doctoral. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza.*
26. Lorente E., Peña J.A., Herguido J. (2009). Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability. *Journal of Power sources*, 192:224-229.
27. Lübke M., M.Gigler A., W.Stark R., Moritz W. (2010). Identification of iron oxide phases in thin films grown on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Surface Science* 604: 679-685.
28. Messerschmitt A (1910). Process of producing hydrogen. *U.S. Patent 971,206.*

29. Meunier F. (2007). The greenhouse effect: A new source of energy. *Applied Thermal Engineering*, 27:658-664.
30. Mohan D., Pittman C.H., Jr., Steele P.H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy and Fuels*, 20: 848-889.
31. Oasmaa A., Meier. D. (2005). Norms and standards for fast pyrolysis liquids. 1.Round robin test. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73:323-334
32. Otsuka K., Yamada C., Kaburagi T., Takenaka S. (2003). Hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28:335-342.
33. Peña J.A., Herguido J., Lorente E., Romero E., (2006). Kinetic study of the redox process for storing hydrogen. Reduction stage, *Catalysis Today*, 116:439-444.
34. Santamaría J.M., Herguido J., Menéndez M.A., Monzón A., (1999). Ingeniería de Reactores. *Ed Síntesis, Madrid*.
35. Sanz C. (2012). Selección y estudio de comportamiento de sólidos para producción de hidrógeno a partir de biogás mediante reformado seco y "steam iron". *Proyecto Fin de Carrera. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza*.
36. Takenaka S., Nomura K., Hanaizumi N., Otsuka K.(2005). Storage and formation of pure hydrogen mediated by the redox of modified iron oxides. *Applied Catalysis*, 282:333-341.
37. Zittel W., Schindler J. (2007). *Crude Oil - The Supply Outlook*. Energy Watch Group/Ludwing-Boelkow-Foundation.(www.energywatchgroup.org)

ANEXOS

11. ANEXOS

A. Calibración del caudal suministrado por la bomba hplc

A continuación se muestran las rectas de calibrado del caudal suministrado por la bomba para el ácido acético y para el agua. En las gráficas se muestra el caudal a introducir en “display” de la bomba frente a la concentración, en tanto por ciento, del reactivo presente en el experimento.

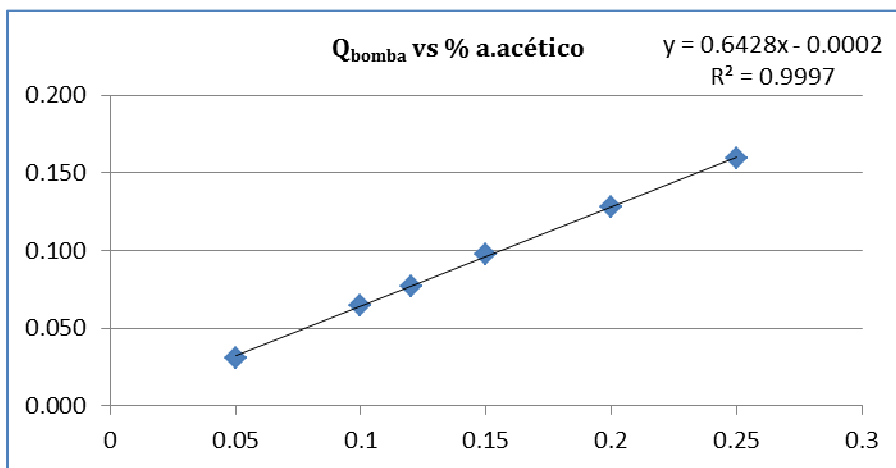


Figura A.1.- Recta calibrado ácido acético

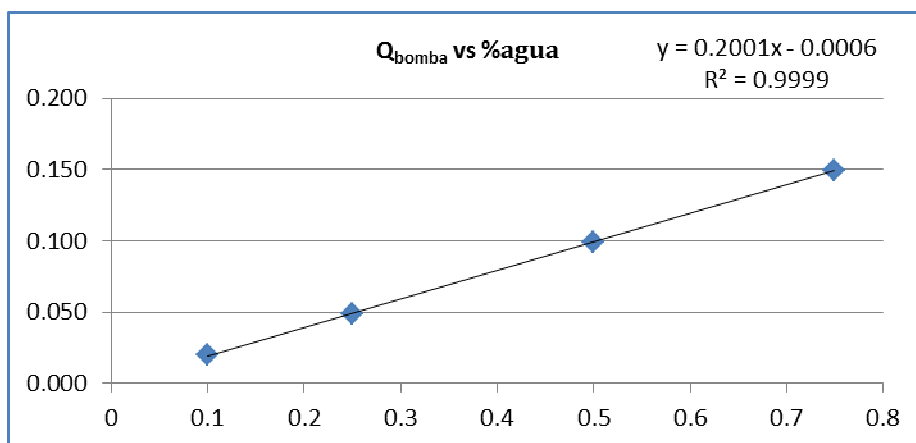


Figura A.2.- Recta calibrado ácido acético

B. Descripción del método cromatográfico

El análisis de los compuestos de salida del reactor se realiza en un microcromatógrafo de gases Agilent 490 el cual consta de tres columnas cromatográficas conectadas en paralelo y sus respectivos detectores por conductividad térmica (TCD) a la salida de las mismas.

La primera columna consta de una fase estacionaria Molsieve 5Å apta para la cuantificación de gases permanentes, (He, H₂, N₂ y CO). Además dispone de una precolumna (sistema “backflush”), mediante el cual se evita la entrada de compuestos que puedan dañar la columna (vapor de agua) y se reduce el tiempo de análisis. Dicha columna emplea como inerte Ar.

La segunda columna consta de una fase estacionaria Pora Plot Q apta para medir hidrocarburos de cadena corta, (C1-C3). También dispone de sistema “backflush”.

Por último la tercera columna es una CP-Sil 5 CB, apta para la medición de hidrocarburos hasta C10, así como compuestos aromáticos.

Tanto la segunda como la tercera columna emplean He como gas inerte.

A continuación se recogen las condiciones del método establecido en cada columna.

Tabla B.1.- Variables de operación del método cromatográfico

	Canal 1. (Molsieve 5Å)	Canal 2. (Pora PlotQ)	Canal 3. (CP-Sil 5CB)
Temperatura Columna (°C)	80	60	80
Temperatura Inyector (°C)	109	110	110
Tiempo Inyección (ms)	40	80	80
Tiempo “Backflush”(s)	8	10	-
Presión (kPa)	190	100	190
Tiempo de análisis (s)	90	90	90

Previo a la introducción del analito en cada una de las columnas, se realiza la toma de muestra, el tiempo de inyección de la misma es de 30 segundos con una temperatura de 110 °C.

A continuación se muestran los tiempos de retención de cada una de las especies analizadas en su respectiva columna.

Tabla B.2.- Tiempos de retención de las especies analizadas en cada columna

	Canal 1. (Molsieve 5Å)	Canal 2. (Pora PlotQ)	Canal 3. (CP-Sil 5CB)
H₂	0.37	-	-
He	0.33	-	-
O₂			
N₂	0.63	-	-
CH₄	0.863	0.447	-
CO	1.421	-	-
CO₂	-	0.509	-
C₂H₆	-	0.72	-
C₂H₄	-	0.63	-
CH₃COOH	-	-	0.5836
H₂O	-	-	0.312
(CH₃)₂CO	-	-	0.162
CH₃OH	-	-	0.19
C₂H₅OH	-	-	0.21

De entre los tres gases que se podían usar como inertes y patrón interno únicamente se podían usar dos (Ar y N₂). El He queda descartado porque se comprobó que se solapaban los picos de

H₂ y He. Como patrón se tenía que usar necesariamente el N₂ ya que el Ar no se puede cuantificar en el canal 1 debido a que el gas de arrastre de la columna también es Ar.

El CH₄ es posible medirlo tanto en el canal 1 como en el 2, sin embargo se eligió el canal 2 porque daba mayor señal.

En el canal 3 se observan los productos condensables, debido a la presencia del módulo de refrigeración Peltier únicamente se observa la presión debida a la presión de vapor de cada compuesto, por lo que no es posible cuantificarlos.

A continuación se puede observar en las tres figuras siguientes un ejemplo de un análisis en cada canal.

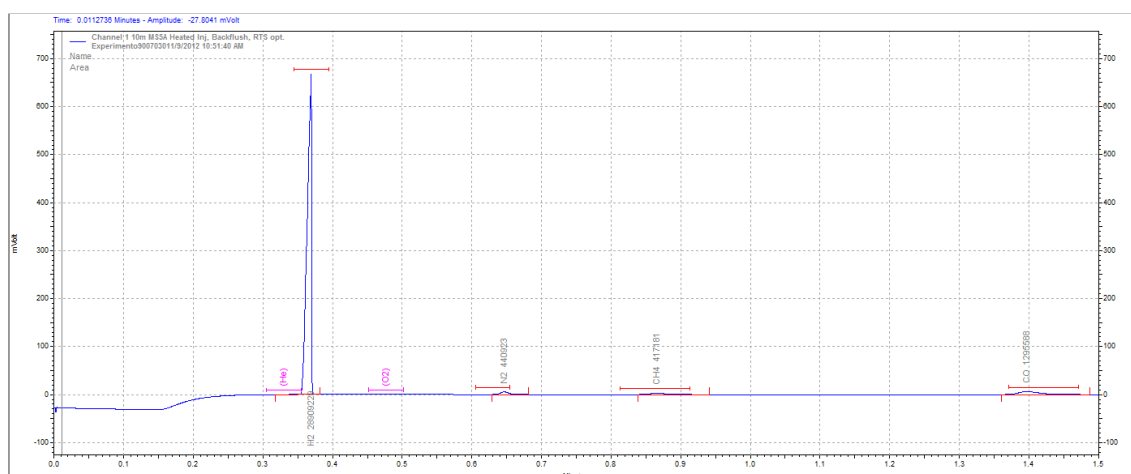


Figura B.1.- Cromatograma correspondiente al canal1 (Molsieve 5Å)

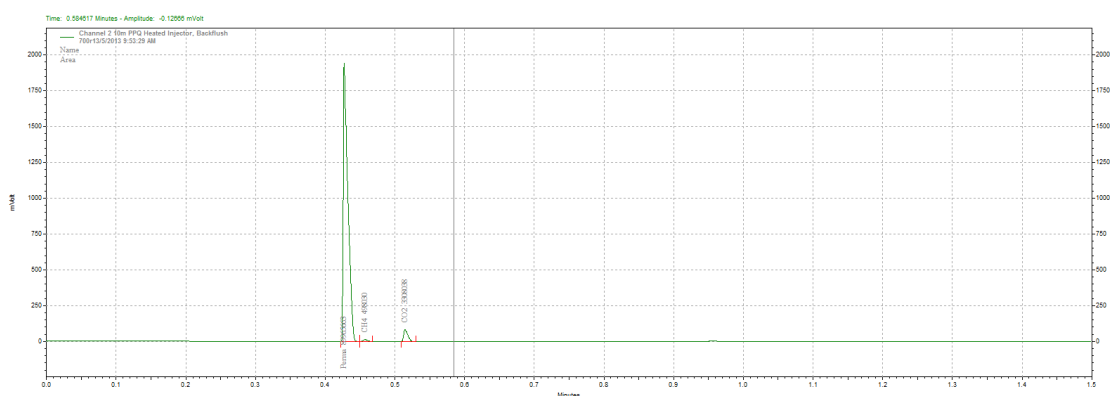


Figura B.2.- Cromatograma correspondiente al canal2 (Pora Plot Q)

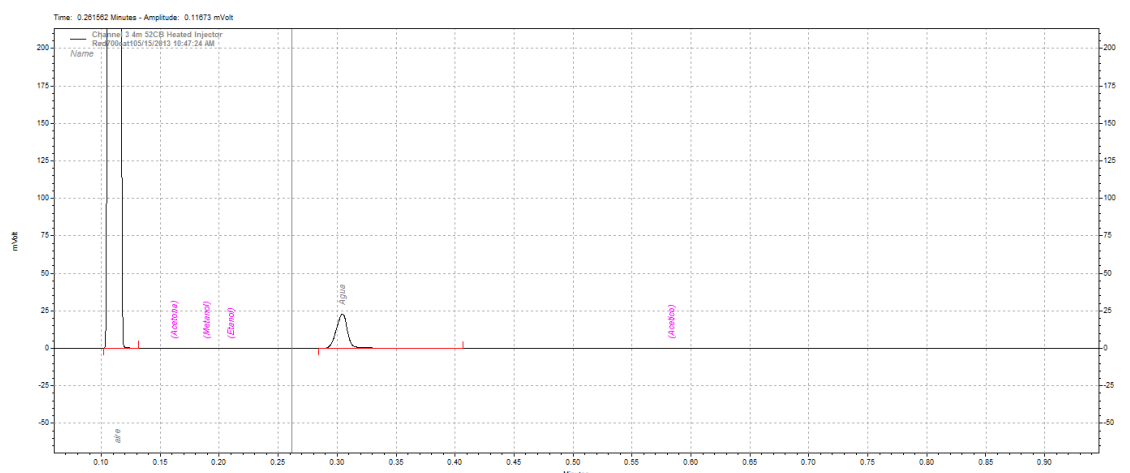


Figura B.3.- Cromatograma correspondiente al canal 3 (CP-Sil 5CB)

C. Calibración cromatográfica

Los gases que intervienen en la reacción deben ser cuantificados para poder realizar los posteriores análisis sobre el transcurso de la reacción. Para ello es preciso alimentar una cantidad conocida de cada uno de ellos al reactor, a través de los medidores de flujo de forma que así posteriormente se pueda conocer la presión parcial que sale del reactor y por tanto llega al μ -GC.

La alimentación se realiza a través de bombonas presurizadas de H_2 , CO_2 , Ar, N_2 (pureza 99,995 %), CH_4 (pureza 99,5 %) y una botella de mezcla patrón de CO (10 %) en Ar.

Se realizan mezclas de gases, introduciendo para ello el caudal deseado en los medidores de flujo másico en condiciones estándar. Se realizaron pinchazos cada dos minutos hasta que las áreas integradas por el equipo se tornaran constantes, a partir de este momento se realizaron seis pinchazos más y se realizó la media entre los cuatro últimos.

A continuación se muestran las rectas de calibrado para cada gas.

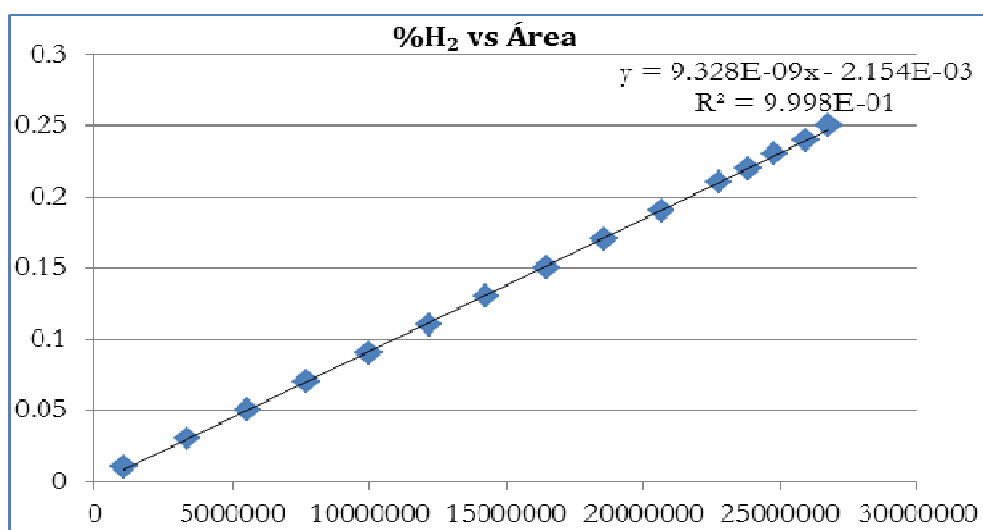


Figura C.1.- Recta de calibrado H_2

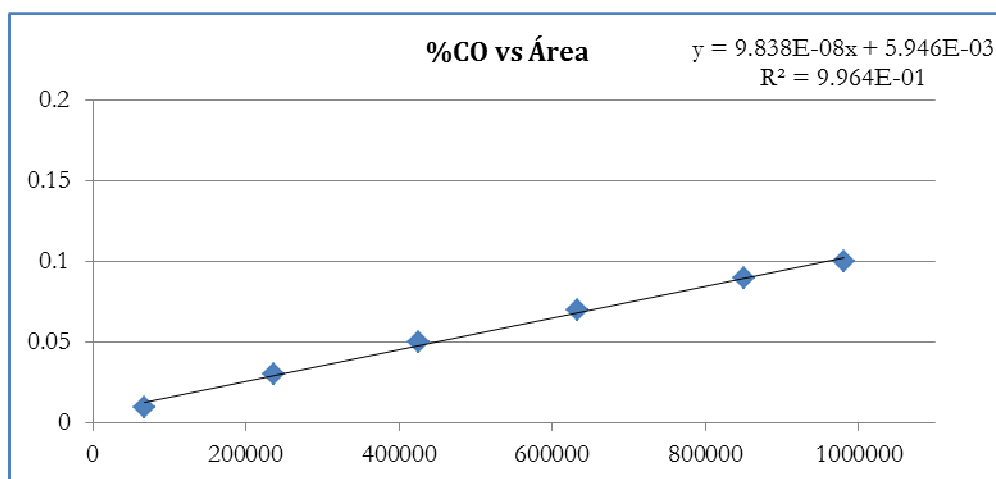


Figura C.2.- Recta de calibrado CO

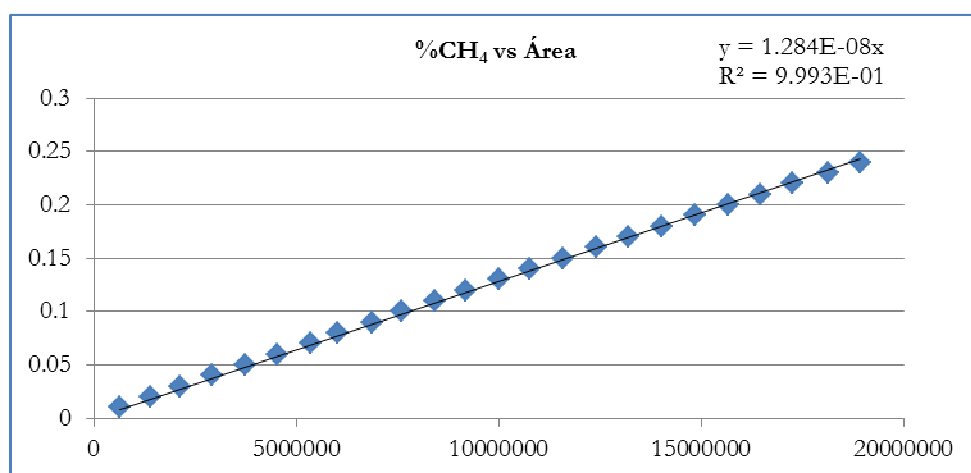


Figura C.3.- Recta de calibrado CH₄

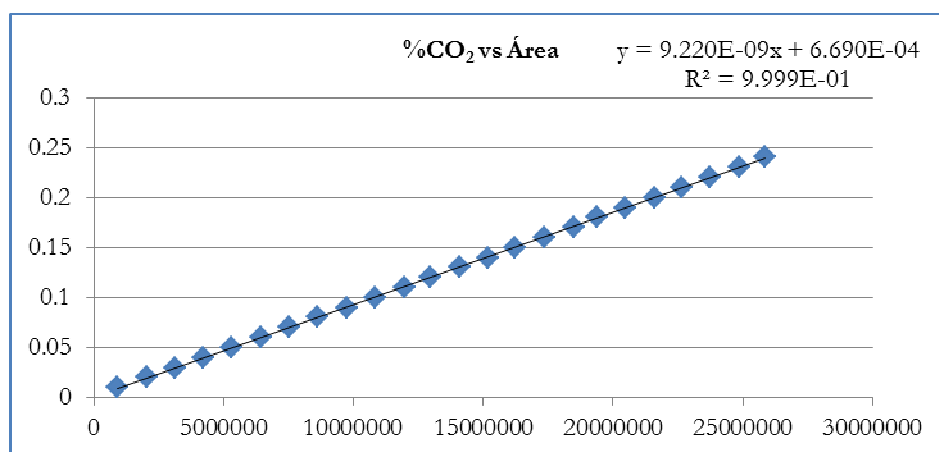


Figura C.4.- Recta de calibrado CO₂

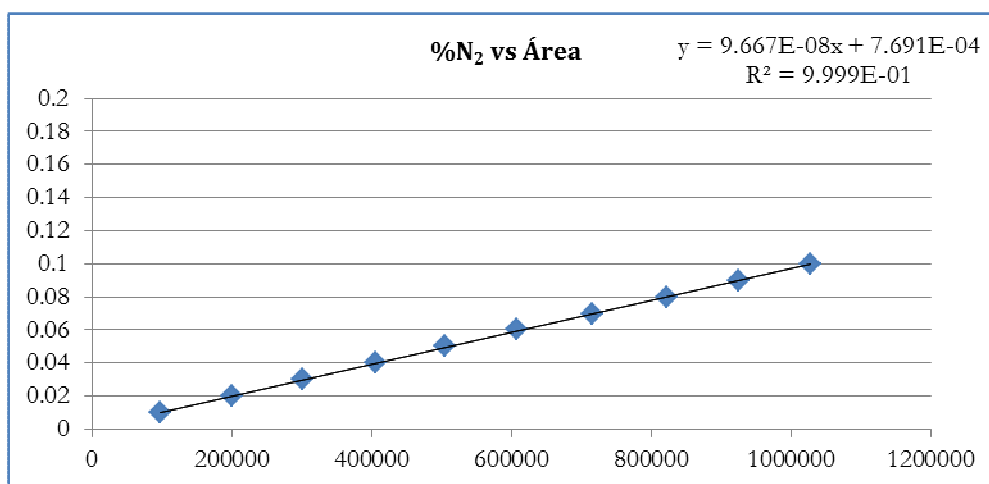


Figura C.5.- Recta de calibrado N₂

D. Cálculo del tiempo de retraso del sistema.

Se ajustó la válvula de aguja que lleva el caudal de productos al peltier con el fin de minimizar el tiempo de retraso de la instalación, llegando a un compromiso a su vez con la sobrepresión de la línea. La posición de la válvula elegida (7.8 °) se corresponde con la posición a la cual se tiene una sobrepresión de 0.25 bar cuando se alimenta un caudal de flujo de 250 N mL/min compuesto de un 8.5% de N₂ diluido en Ar a presión atmosférica.

Para calcular el tiempo de retraso se realizaron entradas en escalón, alimentando con sólido fresco cargado, mezclas de N₂ de un 8.5 % diluido en Ar con un caudal de 250 N ml/min a presión atmosférica. Tanto a temperatura ambiente como a 700°C con todas las resistencias encendidas.

Para comprobar que incremento sobre el tiempo de retraso implicaba la disminución del caudal total provocada por la condensación de parte de la corriente se realizó un escalón en las mismas condiciones empleadas en la oxidación. (5%N₂ y 25% de H₂O diluidos en Ar. a 550 °C a presión atmosférica).

Según (Santamaría J.M. et al, 1999) para el cálculo del tiempo de retraso únicamente es necesario calcular el área sobre la curva y dividirla entre el valor de la concentración alcanzado en el estado estacionario.

En la figura D.1. Se muestran las tres entradas en escalón realizadas, y el área que se debería calcular, en el caso (8.5 N₂ a 700 °C), para el cálculo del tiempo de retraso.

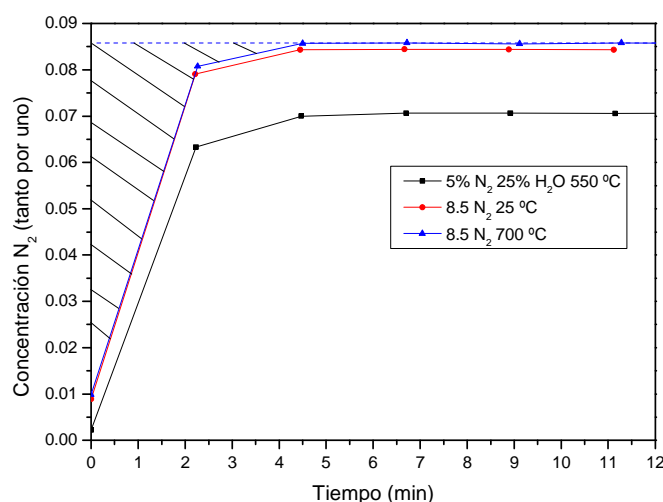


Figura D.1.- Entrada en escalón en diferentes condiciones de alimentación para el cálculo del tiempo de retraso.

El tiempo de retraso promediado entre los tres experimentos es de 73 segundos.

E. Descriptiva de la operación en la planta

La manera de operar en la planta se ajustó de manera que se pudieran hacer dos ciclos redox consecutivos en un mismo día viniendo muy marcada por el tiempo necesario para que la temperatura del lecho se estabilizara.

E.1.- Preparación de la planta antes del encendido del horno.

La tarde previa a la realización del experimento se pesan las cantidades correspondientes de sólidos, se realiza la mezcla de tal manera que sea lo más homogénea posible y se introduce con la ayuda de un embudo por la boquilla lateral del reactor procurando que no quede sólido adherido a las paredes. Seguidamente se introduce el reactor en el horno, se une a la instalación y se envuelve la conexión de cuarzo con el VITON® con tiras de TEFLON®. Seguidamente se conectan las resistencias, y se comprueba que éstas se encienden correctamente.

E.2.- Programación de la rampa de temperatura del horno.

Debido a la disposición de los termopares con los que la caja de control del horno mide la temperatura, existe una discrepancia entre dicho valor y la temperatura que mide el termopar introducido en el lecho. A base de realizar pruebas con diferentes temperaturas se comprobó que la diferencia entre el valor introducido en el *set point* y la temperatura del lecho, una vez estabilizada, era de 32°C.

La rampa introducida es la siguiente:

Inicialmente se eleva la temperatura a 300 °C. A razón de 9.2 (°C/min). Seguidamente se mantiene dicha temperatura durante 15 minutos, y posteriormente se realiza una segunda rampa hasta la temperatura de trabajo, a razón de 6.7°C/min. El motivo de introducir la rampa inicial es que los termopares de tipo B, que dispone el controlador del horno, no miden bien a

temperaturas inferiores a 100 °C y fruto de esto se comprobó que de no establecer esta rampa intermedia la diferencia entre la temperatura del lecho y la temperatura medida por el horno superaba, al salir de la rampa, más de 90 °C. Esto provocaba un aumento del tiempo de estabilización de la temperatura.

Para la temperatura mayor de trabajo, (800°C), el tiempo de estabilización era de 2 horas aproximadamente, y dado que este aumentaba a medida que se disminuía la temperatura del *set point* se estableció un incremento de 1 hora al tiempo de estabilización por cada 50 °C que se disminuía la temperatura introducida en el *set point*.

Debido al tiempo necesario hasta que el horno está en condiciones de trabajar se programaba el inicio de la rampa de temperatura a altas horas de la madrugada de manera que se pudiera iniciar el experimento a las 2 horas, aproximadamente, de encender las resistencias. Durante todas las rampas se dejó un caudal de Ar de 160 mL estándar/min.

A su vez se programa la rampa de enfriamiento hasta la temperatura de oxidación ,550°C, y la temperatura de la reducción correspondiente al segundo ciclo. A continuación se muestran los detalles de la misma:

De la temperatura a la que se realiza la reducción hasta 450°C en 4 min. (De esta manera el controlador no suministra potencia para regular el descenso, y se enfría lo más rápido posible).

Una rampa de 450°C a 550°C a razón de 3.33 °C (min) y se deja estabilizar durante una hora.

Tras introducir el tiempo necesario para realizar la oxidación se añade una única rampa hasta la temperatura de trabajo a razón de 6.7°C/min y se deja estabilizar dos horas.

A diferencia de la puesta en marcha en “frío”, en los segundos ciclos y en las primeras oxidaciones no son necesarios unos tiempos de estabilización tan largos.

E.3.- Encendido de resistencias, vaporizador, módulo Peltier, acondicionamiento de la bomba HPLC.

En primer lugar se encienden todas las resistencias, el vaporizador, se conecta el peltier y se introduce por la línea de líquidos a venteo un caudal de He de 170 ml estándar/min dejando abierta al máximo la válvula de aguja. Cuando el vaporizador llega al valor de consigna, (180 °C), a los 15 minutos aproximadamente, se comienza a purgar la bomba con ácido acético. Se comprueba con tiras medidoras de pH que la corriente de purga no presenta agua. En presencia de trazas de agua el color de la tira es rojizo, y cambia de color muy rápido. A medida que se homogeniza la corriente el color pierde intensidad.

El motivo de esperar a que el evaporador esté a 180 °C es que siempre se pierde algo de líquido por la tubería conectada al venteo de líquidos. De esta forma se evita que pueda condensar. Una vez que la bomba está homogeneizada y las líneas llevan unos 30 minutos, aproximadamente, a 170-180 °C. se bombea líquido a venteo a razón de 0.2ml/min durante otra media hora. De esta forma se arrastra el agua que suele quedar en la tubería que conecta la bomba con el vaporizador. Una vez realizado este paso, se introduce en la bomba el caudal correspondiente al porcentaje de ácido acético o agua en la alimentación, y se reduce el caudal de helio a 100 ml

estándar /min. Se mantiene como mínimo media hora para asegurarse que el flujo vaporizado es constante.

E.4.-Homogenización de la bomba en las oxidaciones.

Tras finalizar la reducción se inicia la rampa de descenso mencionada en el apartado (E.2). Mientras se enfría el horno se homogeniza la bomba y se limpia la línea de líquidos de manera análoga al apartado (E.3). En este caso la tonalidad de las tiras de pH, cuando sólo hay agua, es verdosa.

F. Síntesis de óxido triple por método de citratos

El método de síntesis del óxido triple por citratos es un método basado en los sistemas sol-gel que tienen alta repetitividad. Dicho método permite la obtención de óxidos metálicos de más de un elemento a partir de sus precursores citratos.

En primer lugar se prepara la disolución de los metales a partir de los nitratos de hierro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, aluminio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y cerio, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de tal forma que las cantidades adicionadas sumen una concentración 1M de iones metálicos.

Una vez elaborada se vierte en un matraz donde se lleva a una temperatura de 74°C agitación constante. Mientras se alcanza dicha temperatura se prepara una disolución 1M de ácido cítrico partiendo del compuesto hidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Se añade un exceso de ácido cítrico (10%) para facilitar la completa formación del complejo metal-ácido cítrico que se produce posteriormente.

Una vez que la temperatura del matraz está estabilizada en 74°C se adiciona la disolución de ácido cítrico para genera un complejo con los metales. Es necesario tener en cuenta la endotermicidad de las reacciones producidas, por lo que hay que tener la precaución de realizar la adición de forma lenta.

Una vez adicionado de forma completa la disolución de ácido cítrico, se deja el matraz a 74 °C y con aspiración en la campana de extracción de tal forma que se produzca la evaporación del agua existente. El proceso finaliza cuando la disolución llega a un estado sol-gel. (La disolución presenta un aspecto similar al caramelo derretido). Además se puede apreciar que el líquido en contacto con el matraz presenta una tonalidad naranja. (Anteriormente el color es amarillo-verdoso). Se retira el aporte de calor, y se elimina la agitación y la aspiración.

Una vez enfriado, el líquido resultante se distribuye entre varios crisoles de tal manera que se minimice la altura de líquido en cada uno de ellos. Posteriormente se mantienen en una estufa a 60 °C durante 24 horas..

Una vez seco, se procede a su calcinación. Para ello se programa una rampa de temperatura de 3°C/min desde temperatura ambiente hasta 350 °C, manteniendo esa temperatura durante 2,5 h . A continuación se incrementa la temperatura hasta 800 °C a razón de 3 °C/min. Manteniendo dicha temperatura durante 8 horas. Una vez enfriado, se tamiza y se seleccionan las partículas con un tamaño de partícula comprendido entre 160-200 µm para llevarlo al reactor. Este rango de tamaño es lo suficientemente grande para evitar que el sólido atraviese la placa porosa del reactor, y además no incurre en efectos de control por difusión interna.

G. Obtención del catalizador por coprecipitación a pH creciente

El método empleado para la obtención del catalizador de níquel NiAl_2O_4 ha sido el método de síntesis por coprecipitación. Dicho método proporciona alta superficie específica y dispersión del catalizador activo en su superficie. (Al-Ubaid et al, 1988); Barroso et al, 2010).

En primer lugar se obtiene el precursor sólido. Para ello se preparan dos disoluciones de 100 ml, una de nitrato de aluminio y otra de nitrato de níquel, en agua. La concentración final de ambas disoluciones debe contener una concentración 0.5M de aluminio y la correspondiente de níquel para obtener un exceso del 10%. Seguidamente, se mezclaron ambos matraces mediante agitación y se calentó la mezcla hasta 45 °C. Posteriormente se añadió de forma gradual una disolución acuosa de amoníaco comprobando el pH con un medidor de pH Crison BASIC® 20, hasta que éste se estabilizó en 7.9 durante un tiempo de 30 minutos para asegurar la formación total del complejo. Se filtró el precipitado y se lavó con agua destilada. Seguidamente el gel obtenido se introdujo en la estufa a 100 °C para su secado durante unas 24 horas aproximadamente. Por último, se calcinó en la mufla. Para ello se sometió producto secado a una rampa de temperatura de 5 °C/min partiendo desde la temperatura ambiente, hasta llegar a 900 °C. Seguidamente se mantiene esta temperatura durante 6 horas, y se enfría.

Una vez obtenido el catalizador se tamiza hasta obtener el tamaño de partícula deseado de 160-200 μm .

H. Reducción del óxido de hierro en ausencia de catalizador

En el presente capítulo se recopilan los resultados obtenidos en cada uno de las reducciones realizadas cuando el lecho carecía de catalizador, a diferentes temperaturas (650 °C – 800 °C)

Condiciones alimentación: 250 NmL/min. 10%v CH_3COOH , 5%v N_2 , 85%v Ar a presión atmosférica.

Composición lecho: 2.125 g. 75% “triple”, 25% arena.

En las gráficas adjuntas se muestran los flujos molares correspondientes a cada reducción los errores de balances de materia, y la evolución tanto de la temperatura “real” como de la sobrepresión del sistema a lo largo de cada experimento.

El cálculo del error para cada compuesto se realizó de la siguiente manera:

$$\text{Error C} = \frac{(2\text{mmolCH}_3\text{COOH})_{\text{entrada}} - (\text{mmolCH}_4 + \text{mmolCO}_2 + \text{mmolCO})_{\text{salida}}}{(2\text{mmolCH}_3\text{COOH})_{\text{entrada}}}$$

$$\text{Error O} = \frac{(2\text{mmolCH}_3\text{COOH})_{\text{entrada}} - (2\text{mmolCO}_2 + \text{mmolCO})_{\text{salida}}}{(2\text{mmolCH}_3\text{COOH})_{\text{entrada}}}$$

$$\text{Error H} = \frac{(4\text{mmolCH}_3\text{COOH})_{\text{entrada}} - (2\text{mmolH}_2 + 4\text{mmolCH}_4)_{\text{salida}}}{(4\text{mmolCH}_3\text{COOH})_{\text{entrada}}}$$

En el cálculo del error únicamente se tienen en cuenta los compuestos gaseosos que se cuantifican, por lo que no es posible cerrar por completo ningún balance. El balance de

hidrógeno está influenciado por la evolución del H₂O. El Error del oxígeno depende por un lado del H₂O y del aporte de oxígeno proveniente de la reducción del sólido. Por último el error de carbono, depende de la deposición del coque.

H.1.- Resultados a 650 °C

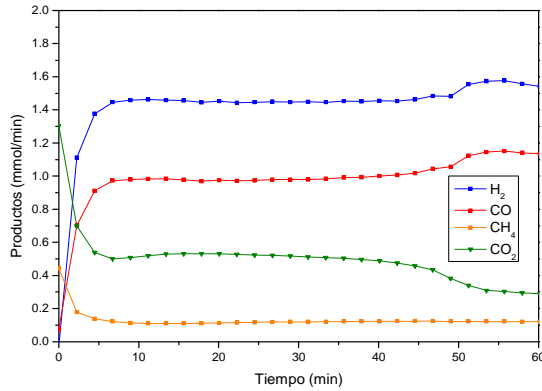


Figura H.1.- Productos 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 650°C

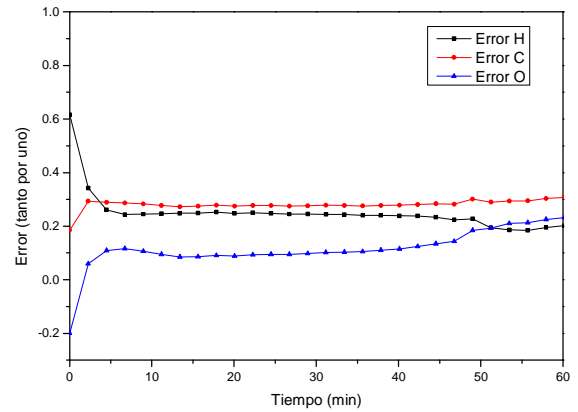


Figura H.2.- Error balances de materia 1ª reducción en ausencia de catalizador a 650°C

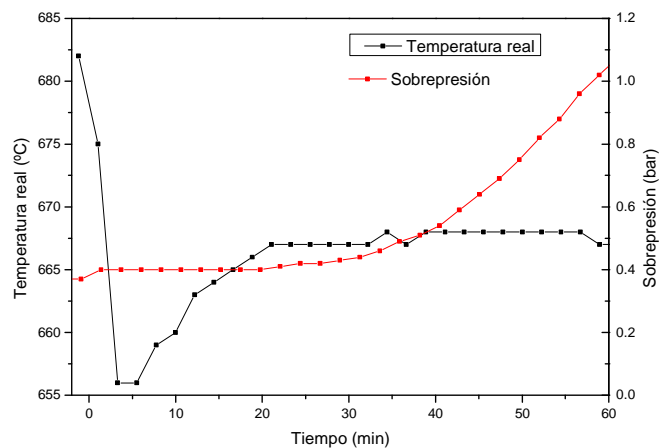


Figura H.3.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión. 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 650°C

H.2.-Resultados a 700°C

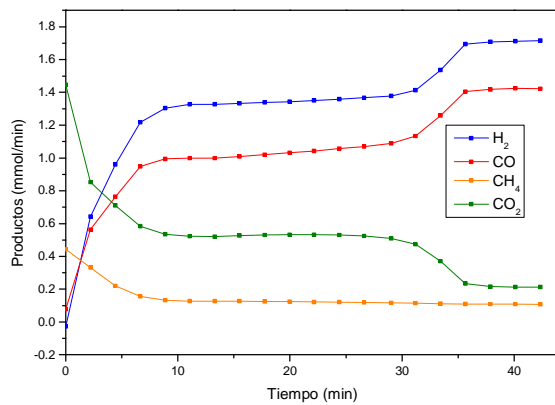


Figura H.2.1.- Productos 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 700°C

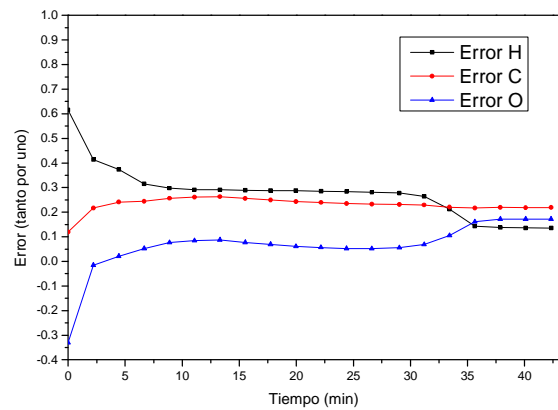


Figura H.2.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 700°C

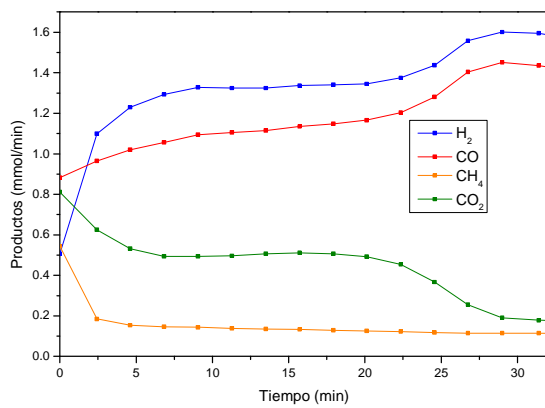


Figura H.2.3.- Productos 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 700 °C

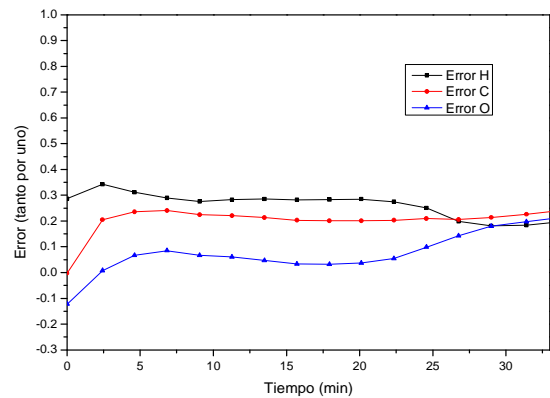


Figura H.2.4.- Error balances de materia 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 700 °C

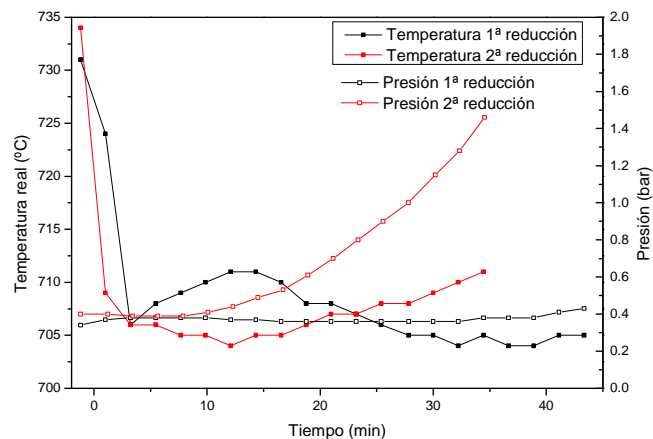


Figura H.2.5.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión 1ª y 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 700 °C

H.3.- Resultados a 750°C

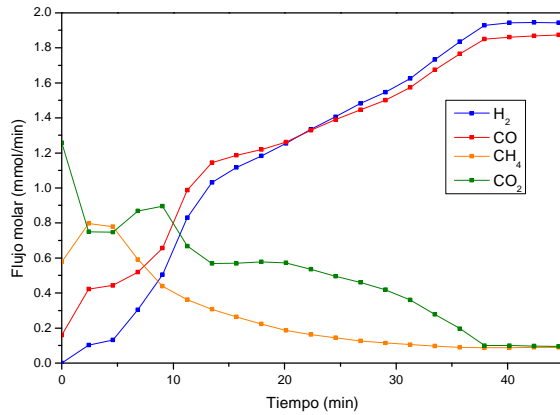


Figura H.3.1.- Productos 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a

750 °C

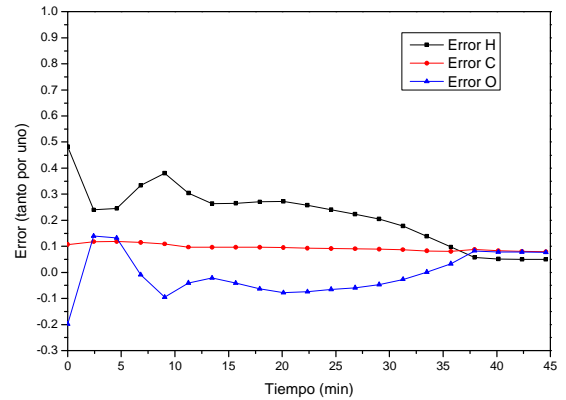


Figura H.3.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 750 °C

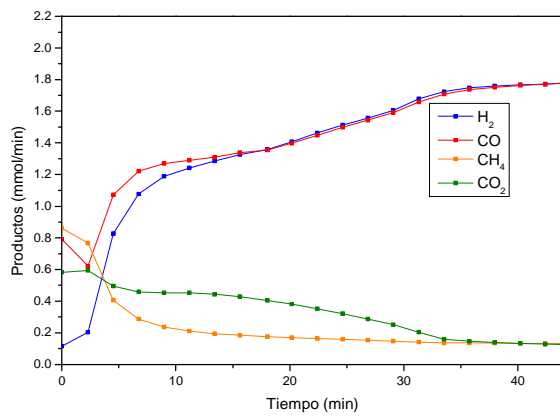


Figura H.3.3.- Productos 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 750 °C

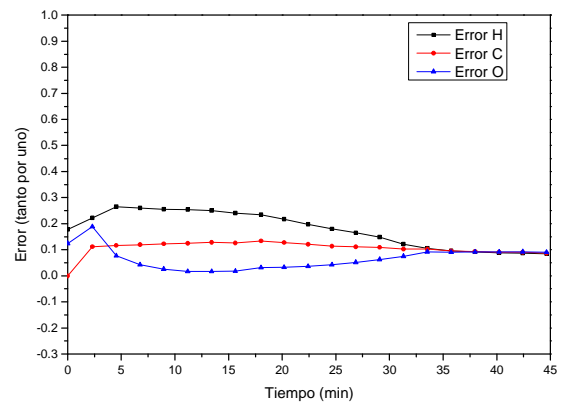


Figura H.3.4.- Error balances de materia 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 750 °C

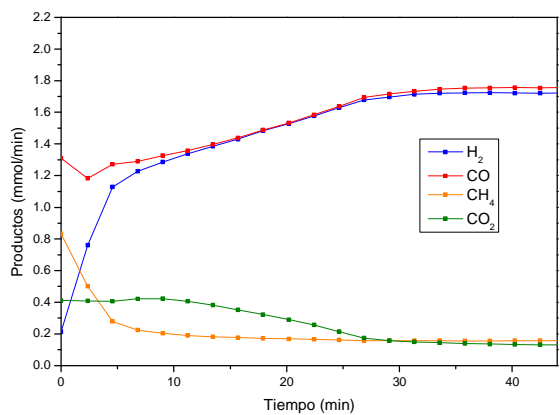


Figura H.3.5.- Productos 3ª reducción realizada en ausencia de catalizador a

750 °C

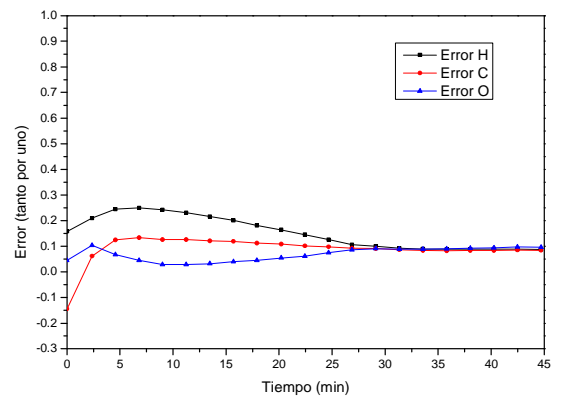


Figura H.3.6.- Error balances de materia 3ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 750 °C

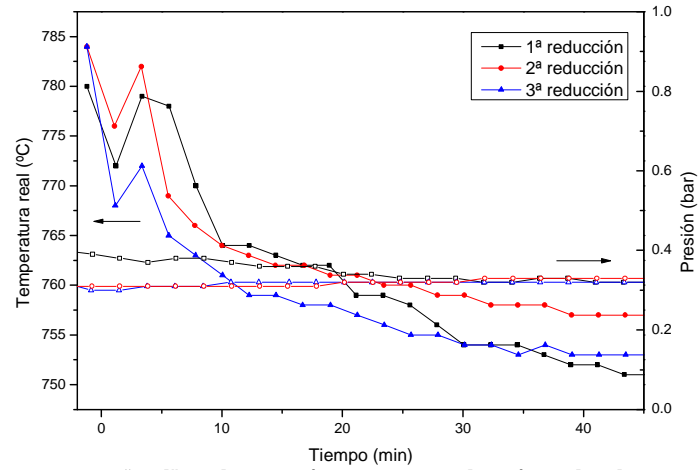


Figura H.3.7.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión. 1ª, 2ª y 3ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 750°C

H.4.- Resultados a 800°C

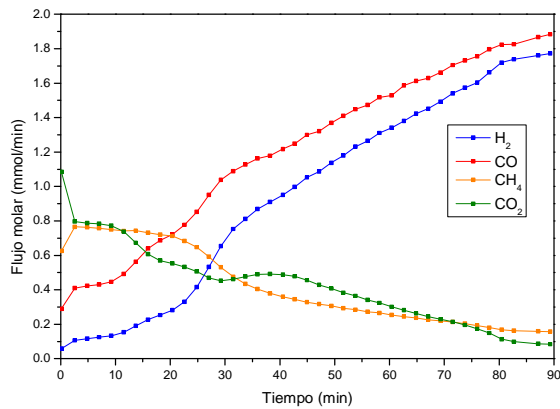


Figura H.4.1.- Productos 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 800°C

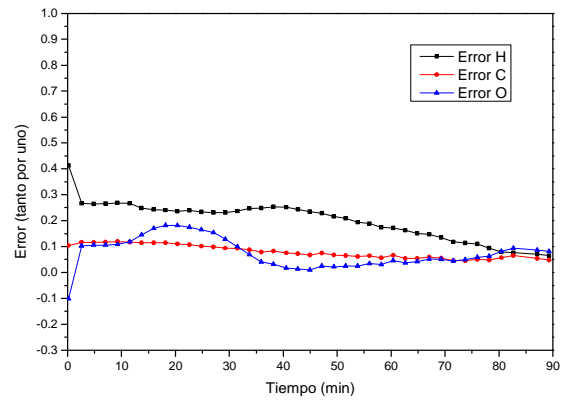


Figura H.4.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 800 °C

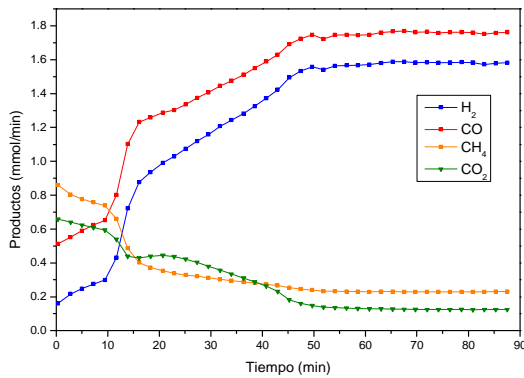


Figura H.4.3- Productos 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 800 °C

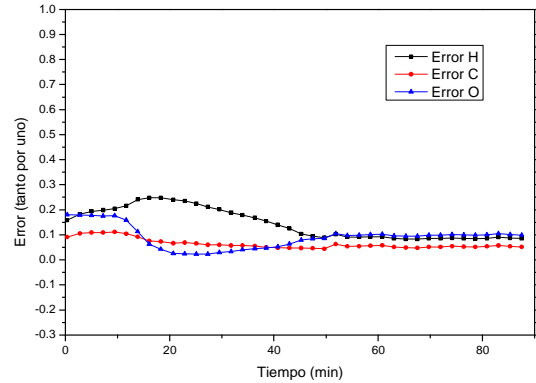


Figura H.4.4.- Error balance de materia 2ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 800 °C

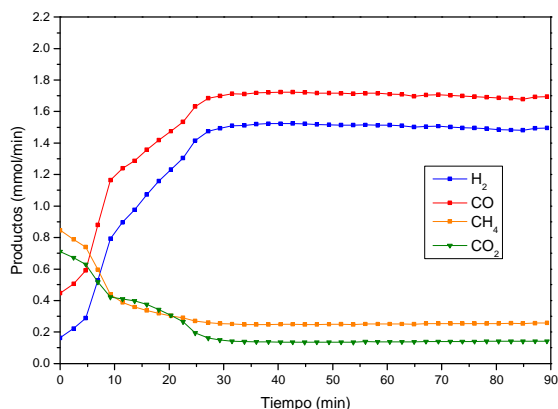


Figura H.4.5.- Productos 3ª reducción realizada en ausencia de catalizador a

800 °C

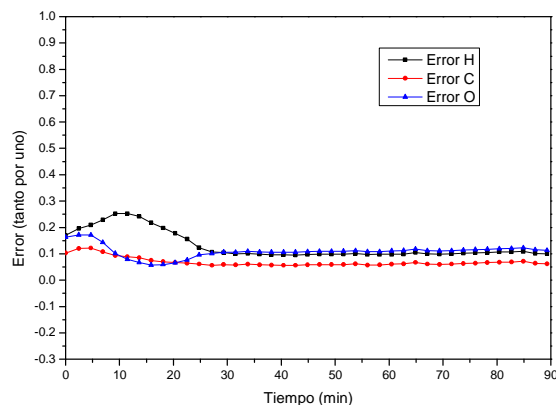


Figura H.4.6.- Error balance de materia 3ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 800 °C

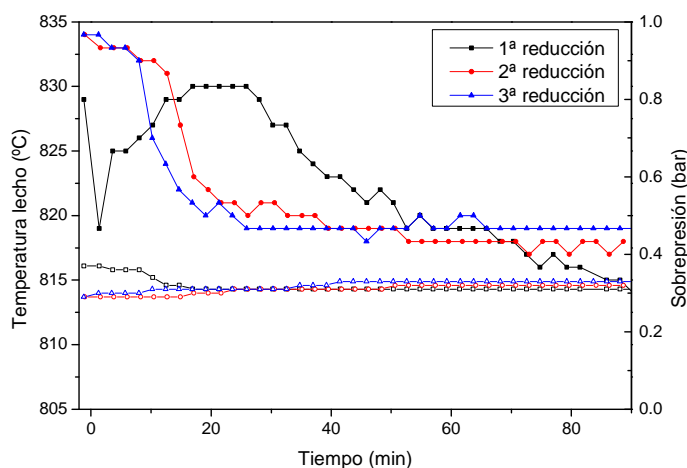


Figura H.4.7.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión. 1ª, 2ª y 3ª reducción realizada en ausencia de catalizador a 800 °C

I. Análisis de repetitividad

Con el objetivo de evaluar la reproducibilidad de los resultados obtenidos, se realizó por segunda vez el primer ciclo realizado en ausencia de catalizador a 700 °C.

Condiciones alimentación reducción: 250 NmL/min. 10%v CH_3COOH , 5%v N_2 , 85%v Ar. A presión atmosférica.

Composición lecho: 2.125 g. 75% “triple”, 25% arena.

En las figuras I.1 y I.2 se muestran respectivamente, los flujos molares de los productos cuantificados en la etapa de reducción así como la conversión de H_2O en la posterior oxidación comparada con el primer experimento realizado. (Véase Anexo H). Como se puede apreciar ambos experimentos son prácticamente idénticos.

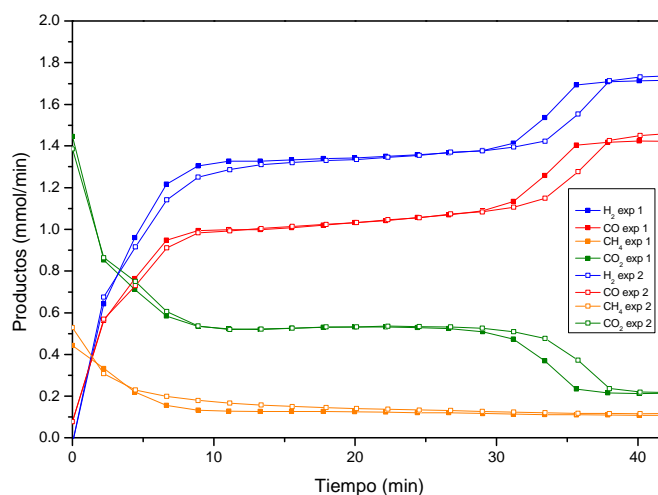


Figura I.1.-Evaluación de la repetitividad en la etapa de reducción

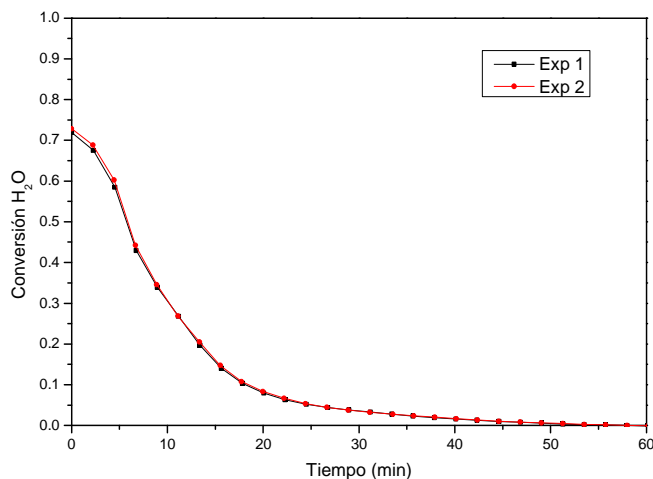


Figura I.2.- Evaluación de la repetitividad en la etapa de oxidación

J. Reducción del óxido de hierro en presencia de catalizador

En el presente capítulo se recopilan los resultados obtenidos en cada uno de las reducciones realizadas cuando el lecho presentaba una pequeña cantidad de catalizador manteniendo constante la presión parcial de ácido acético alimentada y variando la temperatura de la reducción (650 °C - 800 °C)

Condiciones alimentación: 250 NmL/min. 10%v CH_3COOH , 5%v N_2 , 85%v Ar a presión atmosférica.

Composición lecho: 2.49 g. 67.5% “triple”, 7.5% catalizador, 25% arena.

En las gráficas adjuntas se muestran los flujos molares correspondientes a cada reducción los errores de balances de materia, y la evolución tanto de la temperatura “real” como de la sobrepresión del sistema a lo largo de cada experimento.

El cálculo del error para cada compuesto se muestra en el anexo H.

J.1.- Resultados a 650 °C

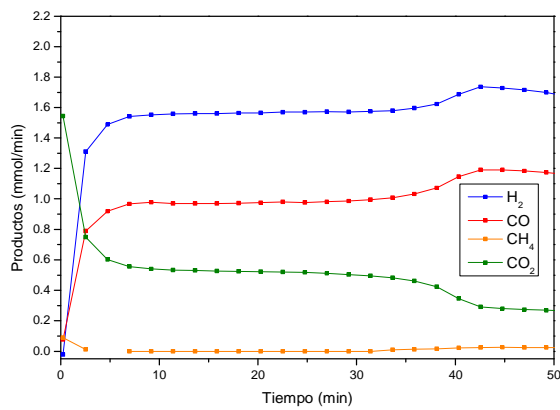


Figura J.1.1- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 650 °C

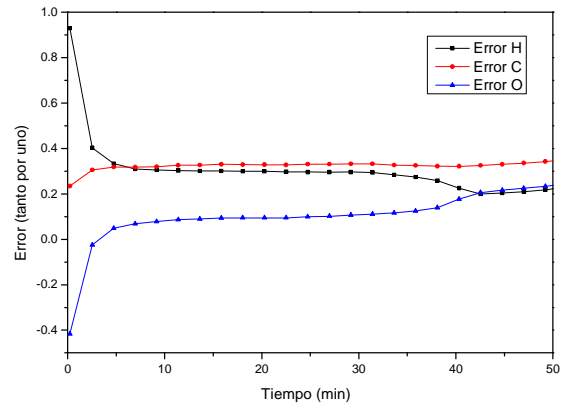


Figura J.1.2.- Error balances de materia. 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 650 °C

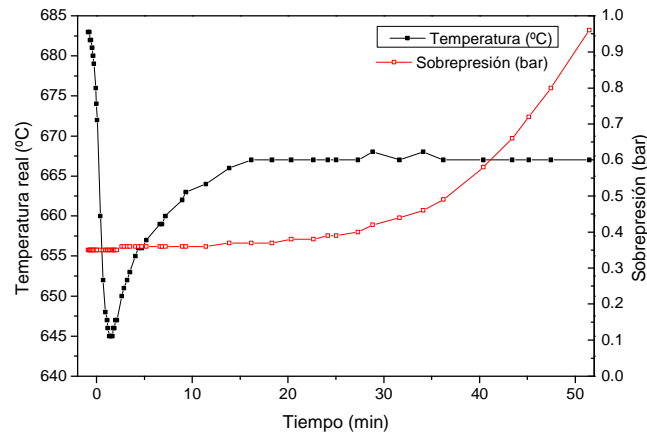


Figura J.1.3. -Evolución temperatura “real” y sobrepresión. 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 650 °C

J.2.- Resultados a 700 °C

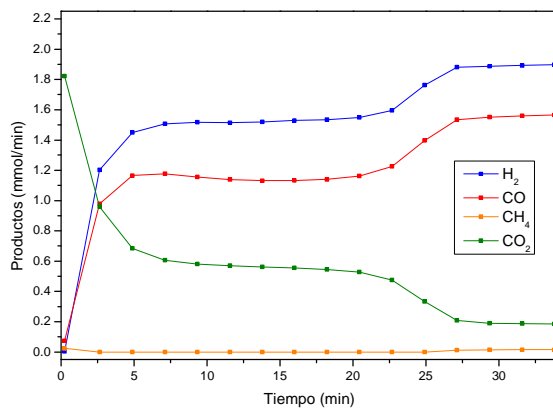


Figura J.2.1.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 700 °C

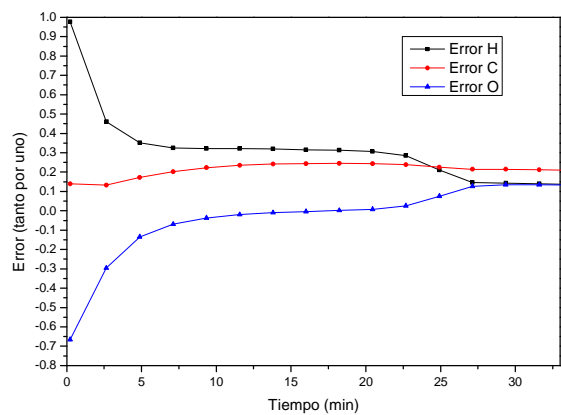


Figura J.2.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 700 °C

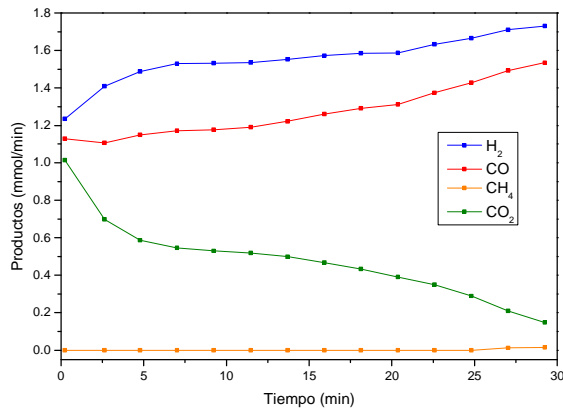


Figura J.2.3.- Productos 2ª reducción realizada en presencia de catalizador a 700 °C

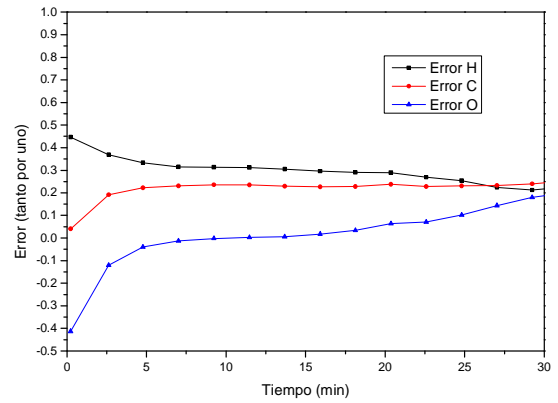


Figura J.2.4.- Error balances de materia 2ª reducción realizada en presencia de catalizador a 700 °C

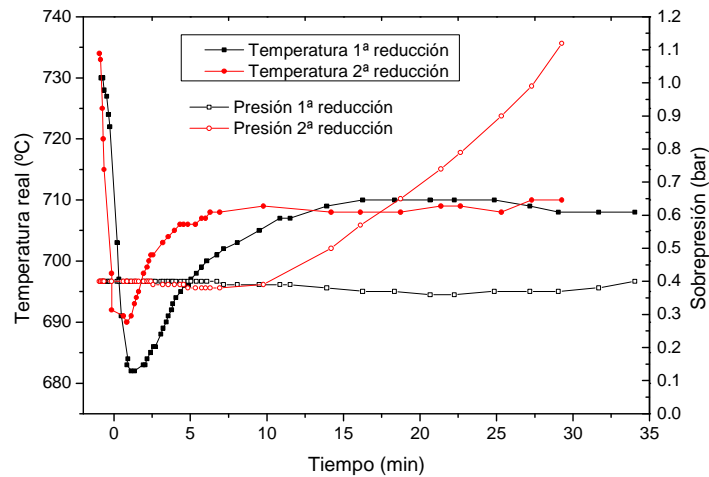


Figura J.2.5.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión. 1ª, 2ª reducción en presencia de catalizador a 700 °C

J.3.- Resultados a 750 °C

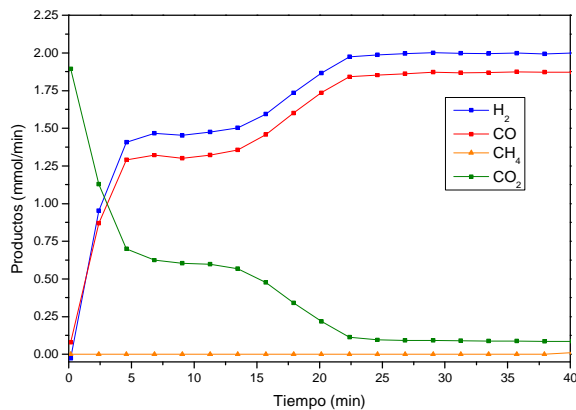


Figura J.3.1.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750 °C

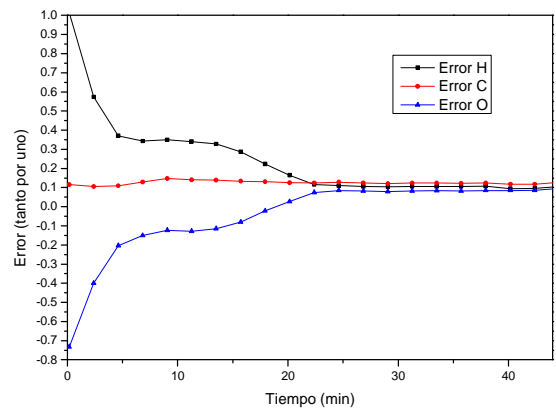


Figura J.3.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750 °C

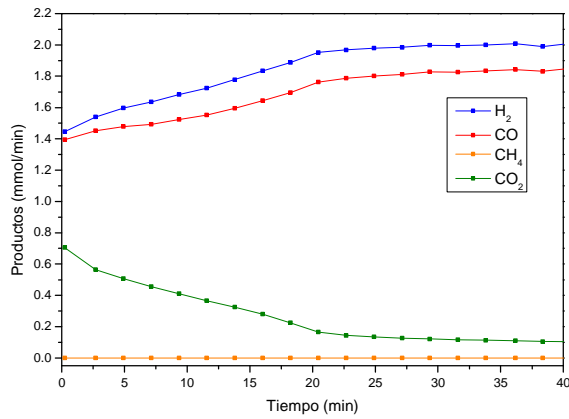


Figura J.3.3.- Productos 2ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750°C

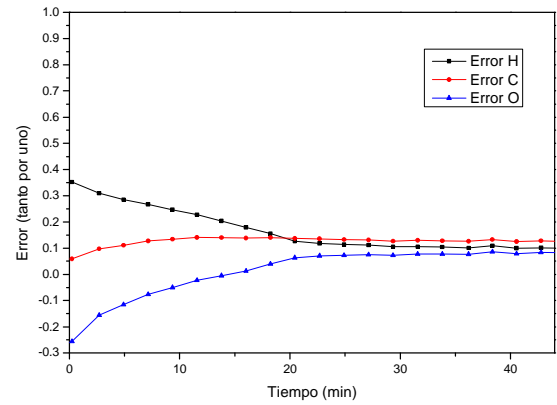


Figura J.3.4.- Error balances de materia 2ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750°C

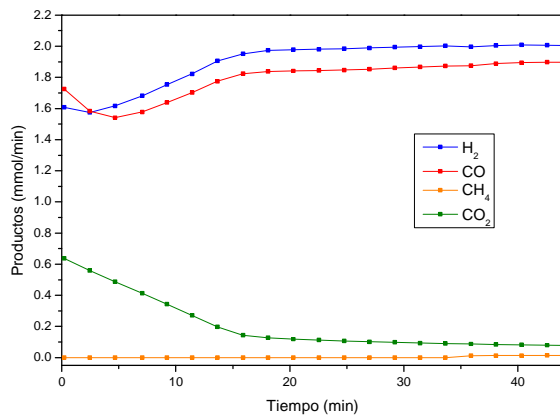


Figura J.3.5.- Productos 3ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750°C

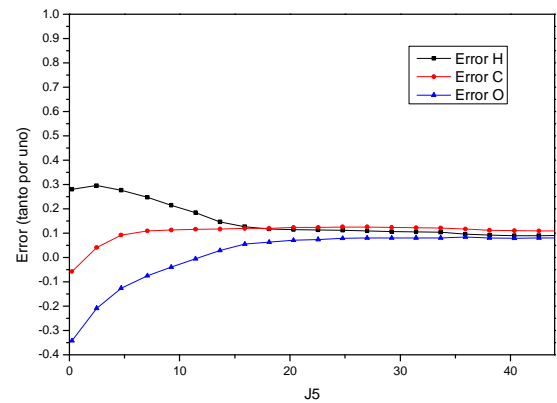


Figura A.3.6.- Error balances de materia 3ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750°C

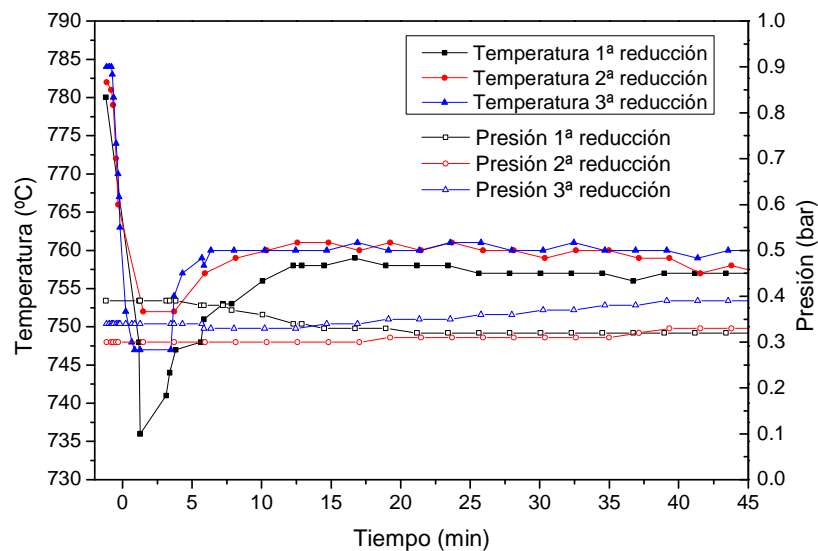


Figura J.3.7.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión 1ª, 2ª, 3ª reducción realizada en presencia de catalizador a 750 °C

J.4.- Resultados a 800 °C

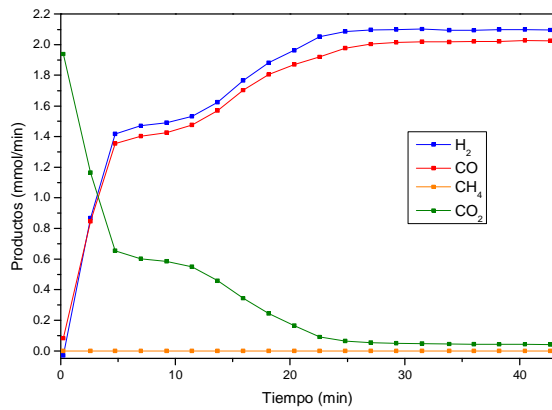


Figura J.4.1.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800°C

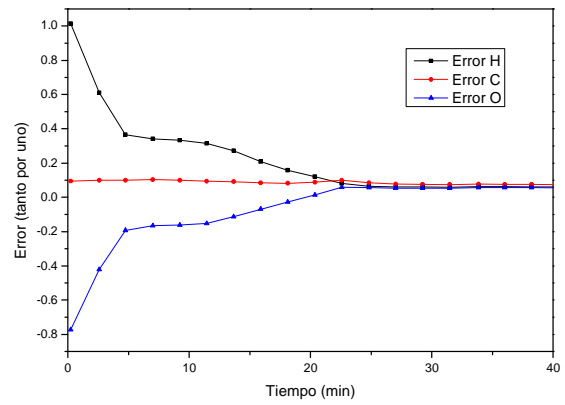


Figura J.4.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800 °C

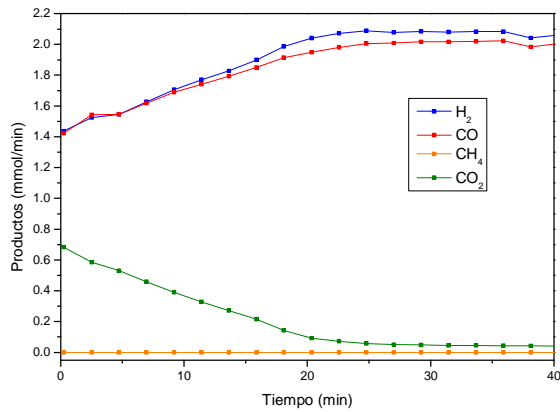


Figura J.4.3.- Productos 2ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800°C

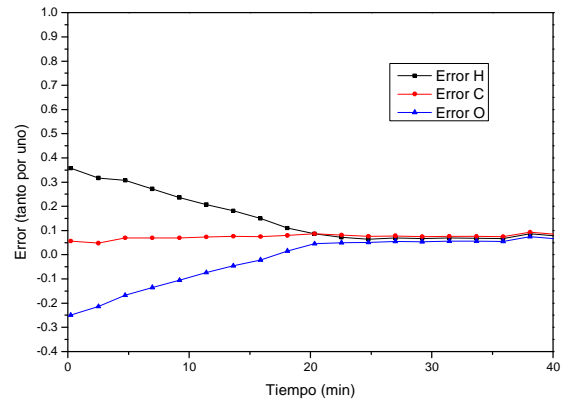


Figura J.4.4.- Error balances de materia 2ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800 °C

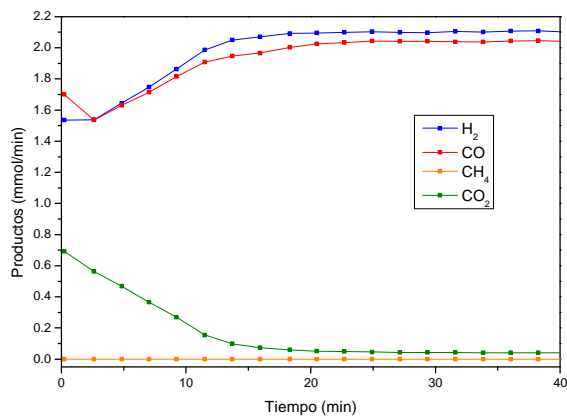


Figura J.4.6.- Productos 3ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800°C

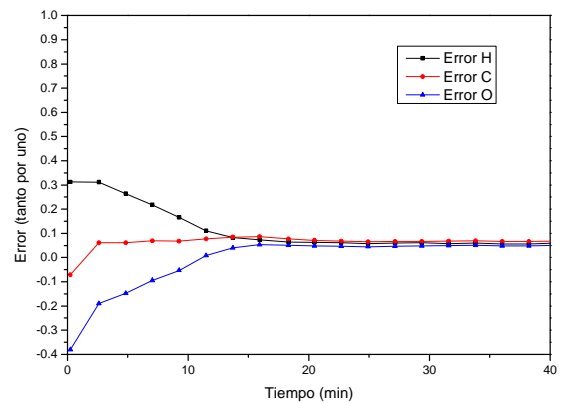


Figura J.4.7.- Error balances de materia 3ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800 °C

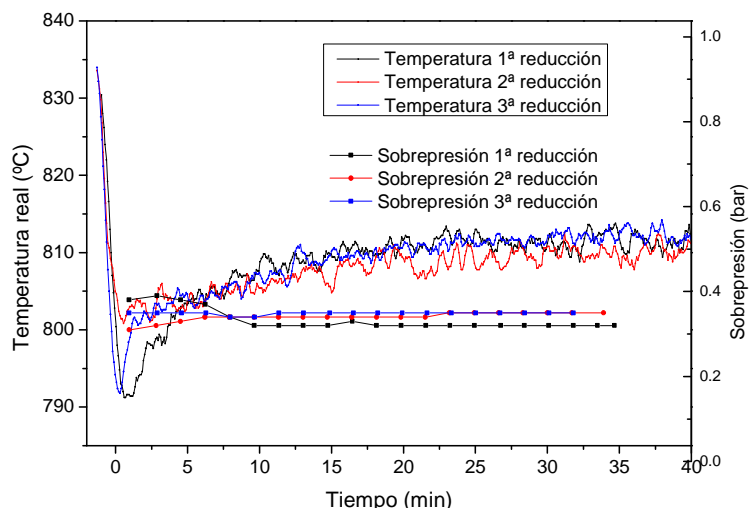


Figura J.4.8.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión 1ª,2ª,3ª reducción realizada en presencia de catalizador a 800 °C

K. Reducción del óxido de hierro en presencia de catalizador con diferente presión parcial de reactivo

En el presente capítulo se recopilan los resultados obtenidos en cada uno de las reducciones realizadas cuando el lecho presentaba una pequeña cantidad de catalizador a 700 °C variando la presión parcial de ácido acético alimentada.

Condiciones alimentación: 250 NmL/min., 5%v N₂, 85%v Ar. 5%-15%v CH₃COOH a presión atmosférica.

Composición lecho: 2.49 g. 67.5% “triple”, 7.5% catalizador, 25% arena.

En las gráficas adjuntas se muestran los flujos molares correspondientes a cada reducción los errores de balances de materia, y la evolución tanto de la temperatura “real” como de la sobrepresión del sistema a lo largo de cada experimento.

El cálculo del error para cada elemento se muestra en el anexo H.

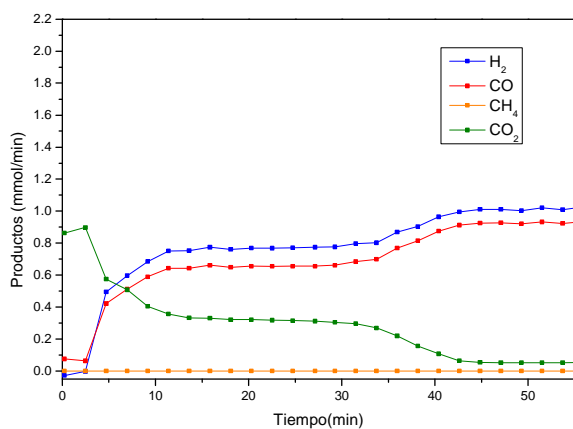


Figura K.1.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético alimentado de 0.05 bar

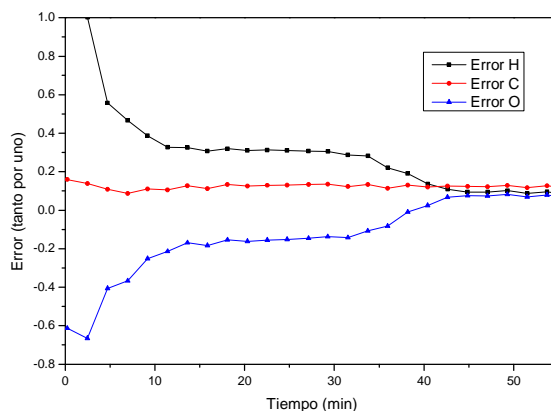


Figura K.2.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético de 0.05 bar

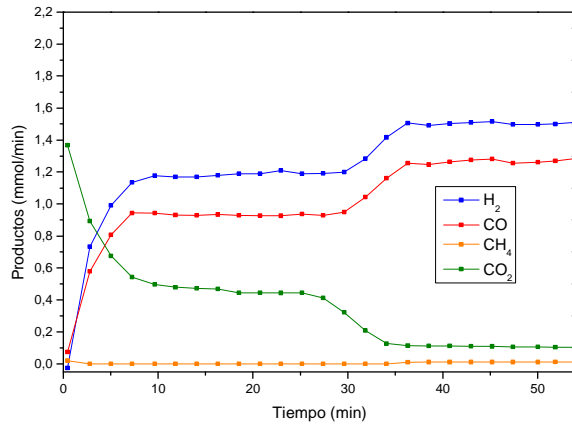


Figura K.3.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético alimentado de 0.075 bar

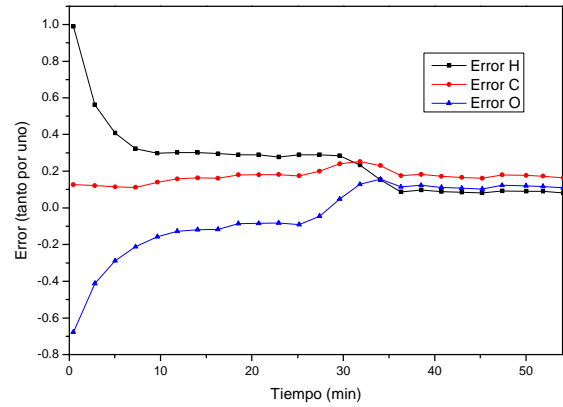


Figura K.4.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético de 0.075 bar

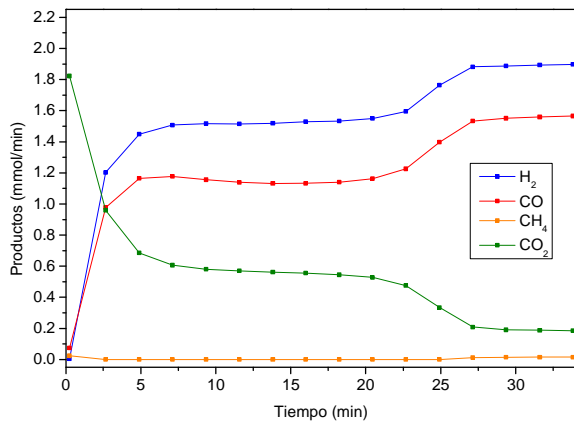


Figura K.5.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético alimentado de 0.1 bar

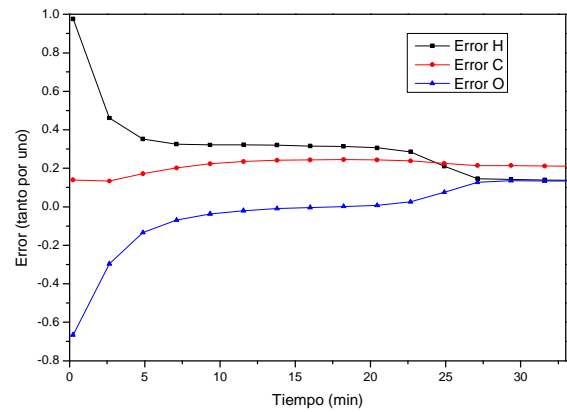


Figura K.6.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético alimentado de 0.1 bar

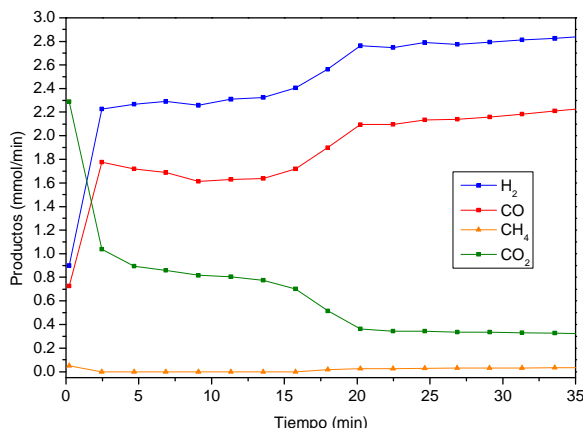


Figura K.7.- Productos 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético alimentado de 0.15 bar

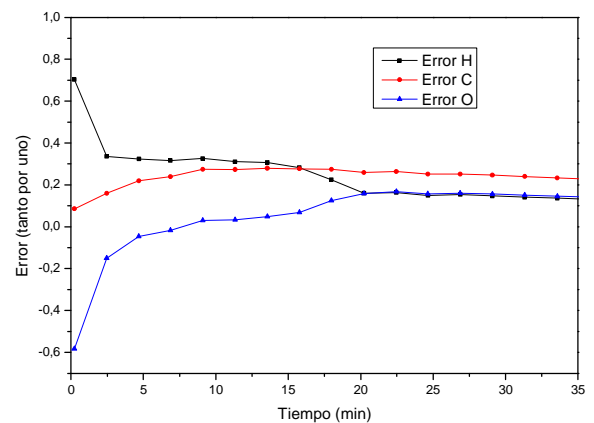


Figura K.8.- Error balances de materia 1ª reducción realizada en presencia de catalizador con una presión parcial de a. acético alimentado de 0.15 bar

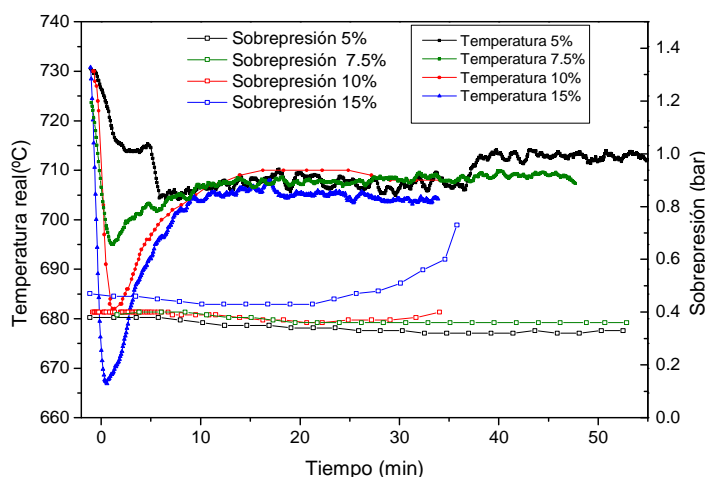


Figura K.9.- Evolución temperatura “real” y sobrepresión con alimentaciones de a. acético de 5, 7.5, 10 y 15% a 700 °C a una atmósfera.

L. Caracterización del sólido reaccionado

L.1.- Difracción de Rayos X-XRD

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que proporciona información sobre la estructura cristalina del sólido analizado y su composición química.

Se bombardea un sólido con un haz de rayos X con diferentes ángulos de ataque. Como resultado se obtienen los picos de difracción en función del rango de cristalinidad existente. La comparación de los picos frente a un patrón del compuesto en cuestión permite conocer si se encuentra de forma significativa en la muestra.

A continuación se presentan los difractogramas obtenidos y su comparación con los patrones de los compuestos esperables para el sólido triple una vez reaccionados.

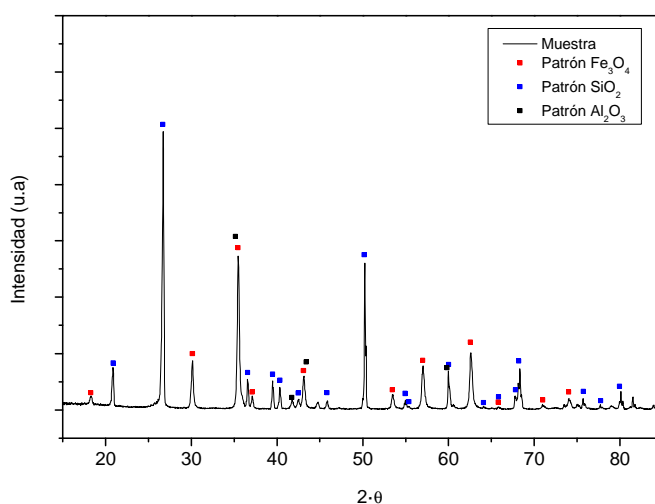


Figura L.1.1-Diffractograma XRD Sólido “Triple” sin catalizador tras dos ciclos a 700 °C

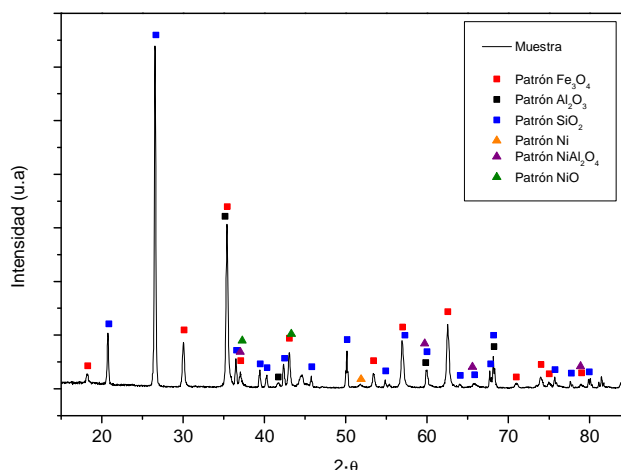


Figura L.1.2.-Difractograma XRD Sólido “Triple” con catalizador tras dos ciclos a 700 °C

En las dos figuras anteriores se observa el difractograma correspondiente a la muestra de sólido extraída del reactor tras dos ciclos realizados a 700 °C nominales con un 10% de ácido acético alimentado a presión atmosférica. La segunda muestra disponía de catalizador y la otra no. Se ha comparado con los patrones de las especies que se esperaba obtener, no observándose en ninguna de las dos los picos correspondientes al CeO_2 , ni al Fe .

L.2.- Análisis TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión)

Dicha técnica permite la obtención de imágenes de alta resolución de la estructura interna de un material. Para ello, se emite un haz de electrones que incide dentro de la muestra a analizar. La imagen formada se debe a las diferentes interacciones de los electrones con la estructura interna del material.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de muestras de sólido realizadas con muestras pertenecientes a los experimentos realizados a 650 °C y 800 °C con un 10% de a. acético alimentado a presión atmosférica.

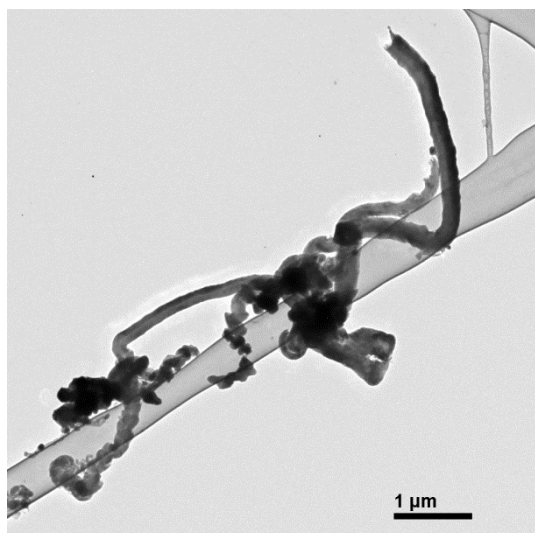


Figura L.2.1- Imagen TEM muestra 650 °C sin catalizador (1μm)

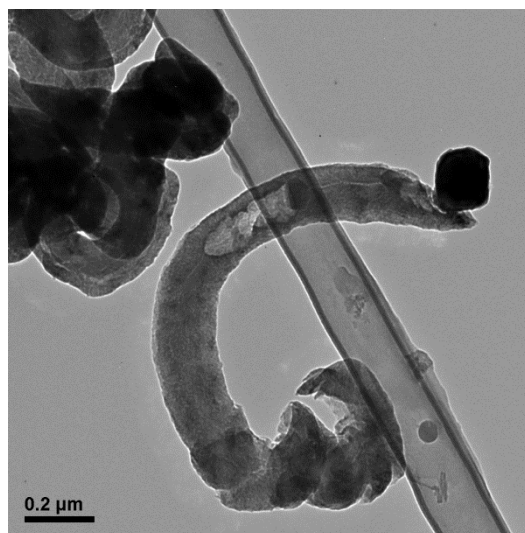


Figura L.2.2.- Imagen TEM muestra 650 °C sin catalizador (0.2μm)

En las figuras L.2.1 y L.2.2, correspondientes a las muestras de 650°C sin catalizador, se observa una especie de fibras de carbono de gran tamaño. En la figura L.2.2 se observa con más detalle una de estas fibras. En ella puede observar una partícula metálica en uno de los extremos de la fibra.



Figura L.2.3- Imagen TEM muestra 650 °C con catalizador (0.5μm)

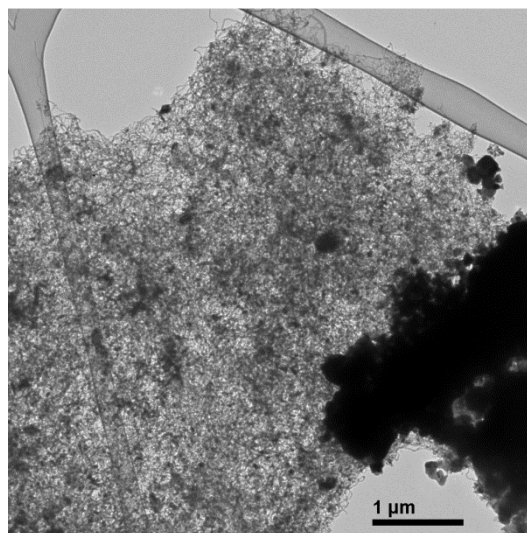


Figura L.2.4.- Imagen TEM muestra 650 °C con catalizador (1 μm)

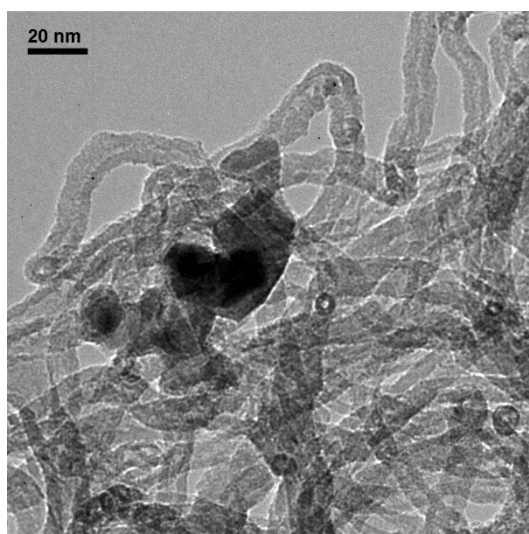


Figura L.2.5- Imagen TEM muestra 650 °C con catalizador (20 nm)

Las figuras L.2.3, L.2.4 y L.2.5 se corresponden con las muestras de 650 °C cuando se les ha adicionado catalizador. En la primera de ellas se observa que aparecen las fibras observadas en el caso en el que no se añadía catalizador, con la salvedad que dicha fibra ha perdido la partícula metálica situada en el extremo inferior de la fibra.

Así mismo se observó en ciertas partes de la muestra la acumulación de pequeños filamentos carbonosos. En la figura L.2.5 se pueden observar con detalle. El cambio de mecanismo de reacción provocado por la presencia del catalizador podría ser el causante de la aparición de estos filamentos.

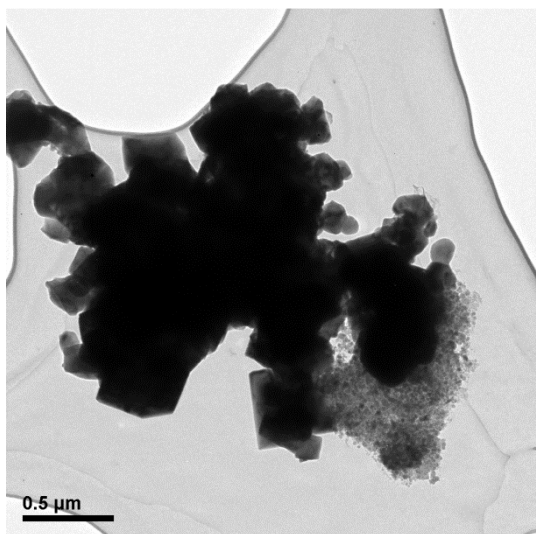


Figura L.2.6- Imagen TEM muestra 800 °C sin catalizador (0.5 μm)

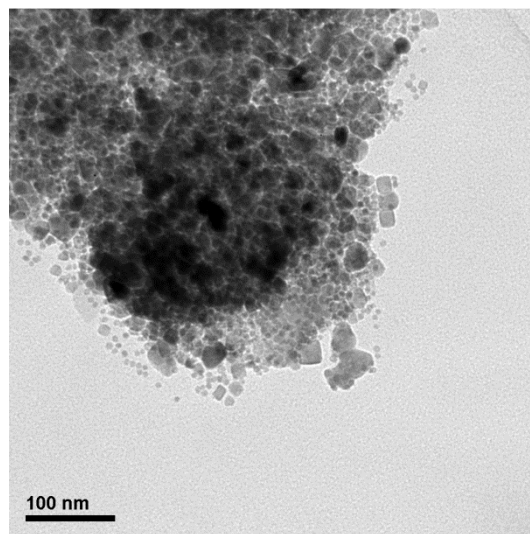


Figura L.2.7- Imagen TEM muestra 800 °C sin catalizador (100 nm)

En las dos figuras anteriores se observan las imágenes correspondientes a la muestra de 800°C en ausencia de catalizador.

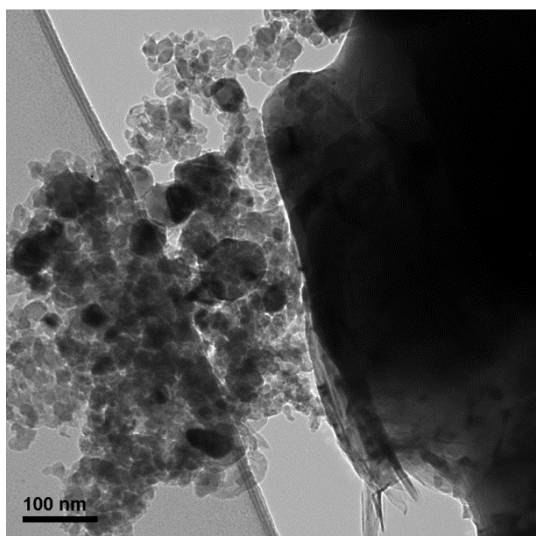


Figura L.2.8- Imagen TEM muestra 800 °C con catalizador (100 nm)

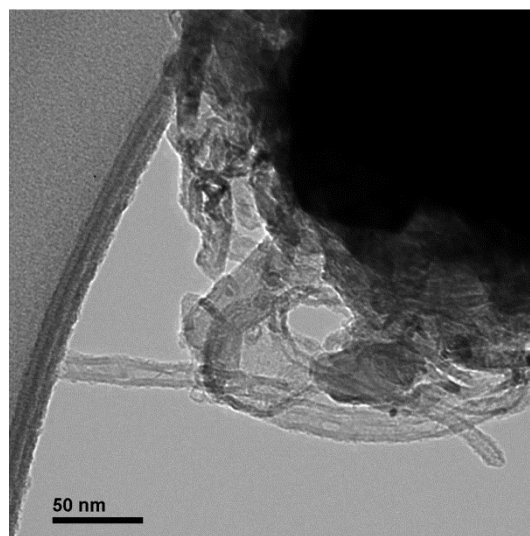


Figura L.2.9- Imagen TEM muestra 800 °C con catalizador (50 nm)

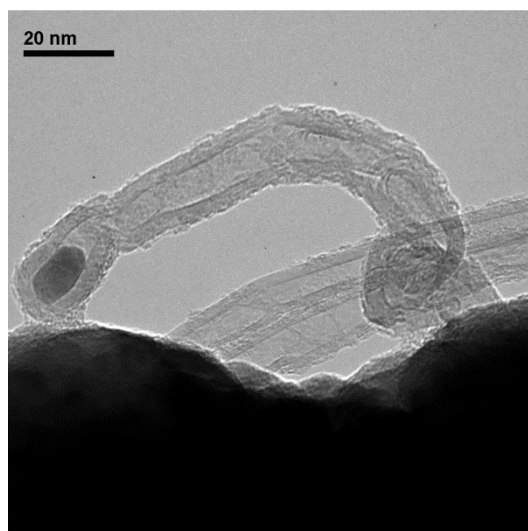


Figura L.2.10- Imagen TEM muestra 800°C con catalizador (20 nm)

Las figuras L.2.8, L.2.9 y L.2.10 se corresponden con las muestras de 800°C con catalizador. Se observan filamentos similares a los del caso de 650°C en presencia de catalizador. En la figura L.2.10 se observa la partícula metálica “capturada” en uno de los extremos del filamento de carbono formado.

Dado que hay más de una variable que actúa simultáneamente, la diferencia de número de ciclos (a 650°C únicamente fue posible realizar un ciclo mientras que a 800°C se hicieron tres), y por último la diferencia de tiempo existente entre las reducciones realizadas con catalizador y sin catalizador hace que sea difícil saber si realmente la presencia del catalizador es lo que determina la formación de los nanofilamentos.

L.3.- Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Parte de esta luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de luz incidente. A esta fracción de luz dispersada se le conoce como frecuencias Raman, mientras que el resto de luz cuya frecuencia permanece igual a la de la luz incidente son las frecuencias Rayleigh.

Se analizaron mediante esta técnica dos muestras de triple que incorporaba catalizador, la primera de ellas únicamente había sufrido una reducción con ácido acético, y la segunda había sufrido un ciclo redox completo.

Con dicha técnica se pretendía observar que tipo de estructura presentaban las deposiciones carbonosas acumuladas en el lecho.

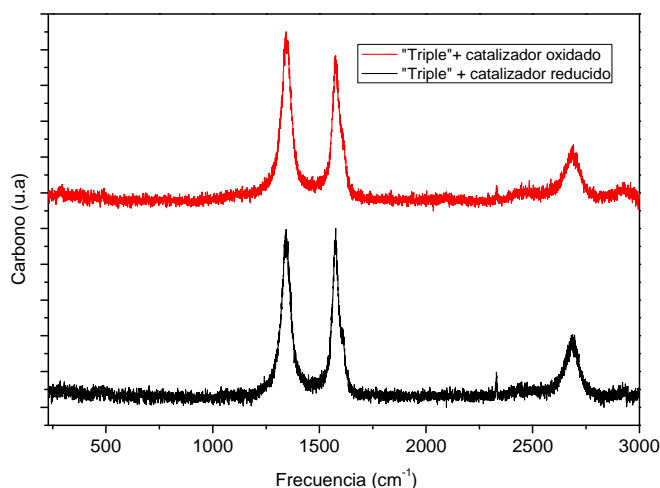


Figura L.3.1.- Espectro Raman del carbono de las muestras oxidada y reducida

En la figura anterior se observa el espectro correspondiente al carbono, como se puede apreciar apenas hay diferencias entre las muestra oxidada y reducida, en ambas se observan las bandas G del grafito a 1573 cm^{-1} provocada por las vibraciones planares de los átomos de carbono. A su izquierda en la frecuencia de 1343 cm^{-1} se encuentra el pico D producido por los defectos estructurales. En principio cuanto mayor es este pico menos grafitizado estaría este carbono. A su vez se observa el pico G' en la frecuencia de 2700 cm^{-1} .

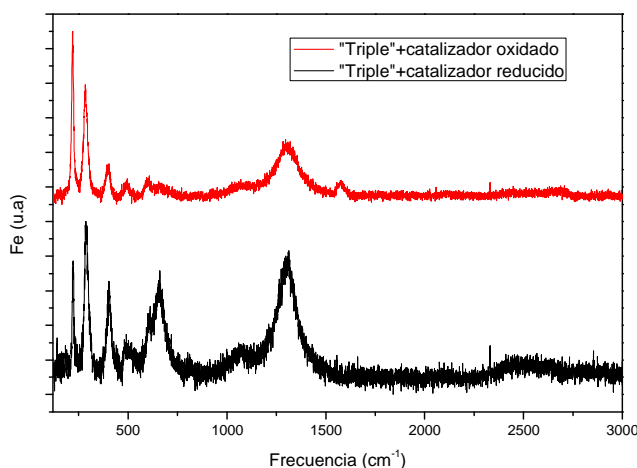


Figura L.3.2.- Espectro Raman del hierro de las muestras oxidada y reducida

En la figura L.3.2 se observa el espectro correspondiente al hierro para ambas muestras. El hecho de que aparecen prácticamente los mismos picos es debido a que la superficie de las muestras se oxida a hematita en presencia del aire del ambiente, su pico más característico es el situado en torno a 1200 cm^{-1} , (Caudron et al, 2011). La principal diferencia radica en que la muestra únicamente presenta un mayor pico a 660 cm^{-1} , esto podría deberse a la presencia de magnetita, (Lübbe et al, 2010).

L.4.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Dicha técnica permite analizar la composición química de la superficie de un material mediante el cálculo de los diferentes estados de oxidación de los elementos que la componen. Para ello, se bombardea la superficie del material con un haz de electrones provocando la ionización de los electrones internos del material. A partir de la medida de la radiación incidente y la energía cinética del electrón arrancado se puede obtener la energía de enlace que depende del átomo que se está estudiando.

Se analizaron mediante esta técnica las muestras correspondientes a una única reducción de sólido “triple” adicionando catalizador, otra con un ciclo redox, y una tercera con la misma muestra pero sin haber reaccionado. Las reducciones se llevaron a cabo a 700 °C (nominales) alimentando un 10% de ácido acético a presión atmosférica.

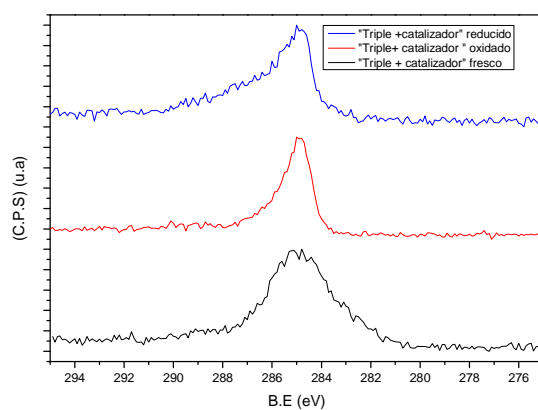


Figura L.4.1.- Espectro XPS del Carbono para las muestras de sólido reducido, oxidado y fresco respectivamente

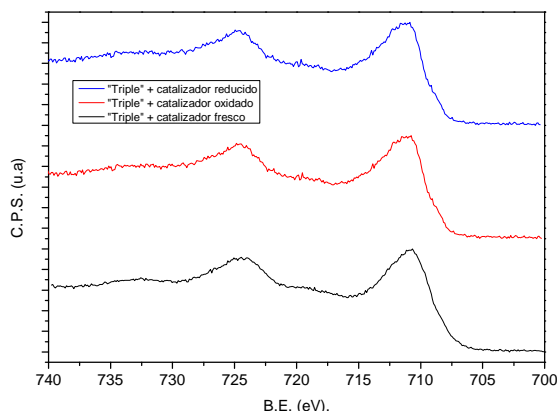


Figura L.4.2 Espectro XPS del Hierro para las muestras de sólido reducido, oxidado y fresco respectivamente

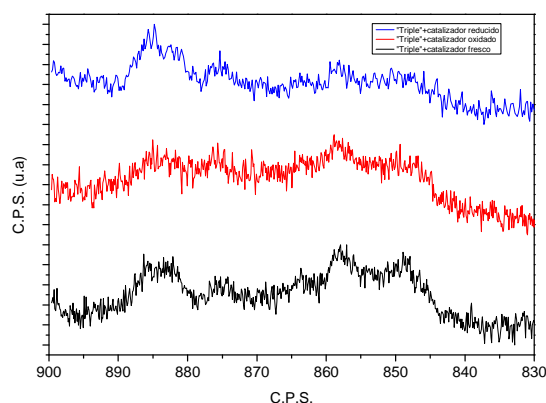


Figura L.4.3.- Espectro XPS del Níquel para las muestras de sólido reducido, oxidado y fresco

La Figura L.4.1 se corresponde con el espectro del carbono disperso en la superficie del material. Es necesario señalar que no solo se corresponde con el coque depositado sobre el lecho del mismo, sino también con el carbono residual típico que aparecen siempre en los análisis XPS debido al CO_2 ambiente o de muestras no tratadas con guantes (material orgánico dejado por contacto con la piel).

Al igual que con las muestras analizadas mediante el la espectroscopía Raman, dado que la superficie de las muestras esta oxidada por el aire del medio únicamente se observa la hematita por lo que no es posible sacar ningún tipo de conclusión sobre el estado de oxidación alcanzado en la reducción o en la oxidación. (Figura L.4.2.)

Por último en lo referente al espectro del níquel (Figura L.4.3.) no ha sido posible obtener información del mismo debido al ruido que se observa en la figura.

M. Ajuste integral de los datos experimentales de los experimentos de óxidos de hierro con catalizador

M.1.- Variación de los parámetros “extra” en las reducciones.

Como indicador de la mejora del ajuste empleando unos parámetros u otros se va a emplear el indicador MSC. Éste relaciona la regresión obtenida con el número de variables empleadas en el ajuste. Cuanto mayor es el valor de este indicador mejor ajuste se ha obtenido.

Unidades: k_1, k_2 mmol/bar min; k_{wgs} : mmol/bar² min; k_{H_2}, k_{CO} : 1/bar min; K_{corr} : adim.

- Estudio con n_{ex} fija y K_{corr,H_2} y $K_{corr,CO}$ introducidas como variables:

Tabla M.1.1.- Etapa de reducción: Ajuste integral de datos con los parámetros n_{ex} fijo y K_{corr} variable. Valor de las constantes.

T (°C)	Nº ciclo	%	k_1	k_2	k_{wgs}	k_{H_2}	k_{CO}	K_{corr,H_2}	$K_{corr,CO}$
667	1	10	26619.8	12081.6	51054.9	6864.7	3577.3	-0.03	-0.52
707	1	10	23637.6	5892.1	25843.3	2058.9	2090.6	0.05	-0.21
707	1	5	74851.0	8514.1	36229.2	1941.8	1841.8	0.05	-0.21
707	1	7.5	36812.7	7365.6	31723.9	5192.7	4882.2	-0.04	-0.27
707	1	15	64417.5	22760.4	19577.0	2174.0	3073.3	0.05	-0.23
760	1	10	18710.8	2376.8	16019.9	963.3	867.5	0.35	0.07
815	1	10	74465.7	6405.0	11931.2	856.7	775.8	0.19	0.01

Tabla M.1.2.- Etapa de reducción: Ajuste integral de datos con los parámetros n_{ex} fijo y K_{corr} variable. Parámetros de ajuste.

T (°C)	Nº ciclo	n_{ex}	Sse	Sst	R^2	R^2_{adj}	MSC
667	1	0.888	0.1963	0.4742	0.5861	0.5547	0.74222
707	1	0.899	0.1122	1.1527	0.9027	0.8908	2.1145
707	1	0.906	0.0323	0.8843	0.9635	0.9608	3.1757
707	1	0.906	0.0636	1.6034	0.9603	0.9575	3.0935
707	1	0.9	0.0480	60.8293	0.9992	0.9992	7.0176
760	1	0.9	0.0825	2.6312	0.9686	0.9660	3.3063
815	1	0.827	0.0146	2.5632	0.9943	0.9938	5.0066

- Estudio con n_{ex} , K_{corr,H_2} y $K_{corr,CO}$ variables:

Tabla M.1.3.- Etapa de reducción: Ajuste integral de datos con los parámetros n_{ex} y K_{corr} variables. Valor de las constantes.

T (°C)	Nº ciclo	%	k_1	k_2	k_{wgs}	k_{H_2}	k_{CO}	K_{corr,H_2}	$K_{corr,CO}$
667	1	10	23717.6	12028.2	35144.5	7674.2	4791.1	-0.02	-0.39
707	1	10	19740.5	5817.7	24078.6	4494.2	5325.6	-0.02	-0.27
707	1	5	62782.0	9365.8	24490.8	3022.4	3003.3	-0.02	-0.26
707	1	7.5	38882.7	8287.3	29987.2	5094.4	4276.3	-0.06	-0.28
707	1	15	58149.4	20655.1	19730.5	3057.0	3519.8	-0.01	-0.25
760	1	10	25535.2	3937.9	12865.9	2058.1	1839.1	-0.02	-0.22
815	1	10	74146.6	6634.3	11752.5	1043.8	943.6	0.01	-0.12

Tabla M.1.4.- Etapa de reducción: Ajuste integral de datos con los parámetros n_{ex} y K_{corr} variables. Parámetros de ajuste.

T (°C)	Nº ciclo	n_{ex}	Sse	Sst	R^2	R^2_{adj}	MSC
667	1	0.632	0.1111	0.4742	0.7658	0.7452	1.2916
707	1	0.710	0.0318	1.1527	0.9724	0.9684	3.3430
707	1	0.753	0.0038	0.8843	0.9958	0.9954	5.3095
707	1	0.818	0.0309	1.6034	0.9807	0.9791	3.7965
707	1	0.694	0.0382	60.8293	0.9994	0.9993	7.2264
760	1	0.742	0.0181	2.6312	0.9931	0.9925	4.8029
815	1	0.786	0.0109	2.5632	0.9957	0.9953	5.2704

- Estudio con n_{ex} fija suprimiendo las variables K_{corr}

Tabla M.1.5.- Etapa de reducción: Ajuste integral de datos con el parámetro n_{ex} fijo. Valor de las constantes.

T (°C)	Nº ciclo	%	k_1	k_2	k_{wgs}	k_{H_2}	k_{CO}
667	1	10	23554.6	11795.1	23364.8	5062.2	1889.2
707	1	10	11626.1	2622.5	144072.3	4132.9	145.7
707	1	5	68863.7	7729.0	36141.1	1460.5	750.0
707	1	7.5	13930.5	2496.4	173009.1	3748.0	263.7
707	1	15	64841.1	22352.2	20536.3	1896.8	987.8
760	1	10	77401.1	11823.1	11648.5	1476.7	882.6
815	1	10	84778.4	7430.2	12388.0	1007.5	785.5

Tabla M.1.6.- Etapa de reducción: Ajuste integral de datos con el parámetro n_{ex} fijo. Parámetros de ajuste.

T (°C)	Nº ciclo	n_{ex}	Sse	Sst	R^2	R^2_{adj}	MSC
667	1	0.888	0.4617	0.4742	0.0263	-0.0255	-0.0733
707	1	0.899	0.0941	1.1527	0.9184	0.9115	2.3518
707	1	0.906	0.0564	0.8843	0.9363	0.9330	2.6576
707	1	0.906	0.0834	1.6034	0.9480	0.9453	2.8605
707	1	0.9	0.0835	60.8293	0.9986	0.9986	6.5000
760	1	0.9	0.0451	2.6312	0.9829	0.9818	3.9551
815	1	0.827	0.0128	2.5632	0.9950	0.9947	5.1852

- Estudio con n_{ex} como variable suprimiendo las variables K_{corr} .

Tabla M.1.7.- Etapa de reducción: Ajuste integral de datos con el parámetro n_{ex} variable. Valor de las constantes.

T (°C)	Nº ciclo	%	k_1	k_2	k_{wgs}	k_{H_2}	k_{CO}
667	1	10	14876.2	7452.7	32356.7	4740.8	678.9
707	1	10	13788.7	3626.1	53479.8	3185.1	558.8
707	1	10	12702.9	1289.5	257067.1	3793.8	160.0
707	1	10	13704.4	2364.0	186741.3	3625.4	278.8
707	1	5	17434.4	5926.1	26269.3	1975.8	1049.0
760	1	7.5	19071.1	2729.2	15622.3	1631.3	1008.5
815	1	15	57314.3	5096.9	12472.2	1043.8	811.8

Tabla M.1.8.- Etapa de reducción: Ajuste integral de datos con el parámetro nex variable. Parámetros de ajuste.

T (°C)	Nº ciclo	nex	Sse	Sst	R ²	R ² adj	MSC
667	1	0.692	0.0777	0.4742	0.8361	0.8256	1.6887
707	1	0.787	0.0971	1.1527	0.9158	0.9070	2.2893
707	1	0.869	0.0163	0.8843	0.9815	0.9804	3.8776
707	1	0.946	0.0798	1.6034	0.9502	0.9472	2.8855
707	1	0.749	0.0621	60.8293	0.9990	0.9989	6.7773
760	1	0.781	0.0350	2.6312	0.9867	0.9857	4.1863
815	1	0.794	0.0126	2.5632	0.9951	0.9947	5.1751

Como se puede apreciar en las tablas correspondiente a las variables estadísticas los mayores valores del MSC se obtienen cuando se establecen todos los parámetros como variables. Sin embargo pese a conseguir un buen ajuste (R^2) se puede apreciar que el comportamiento de las constantes cinéticas (k_1 y k_2) no sigue una tendencia creciente con la temperatura, lo que provocaría que la energía de activación fuera negativa, si se espera que el comportamiento sea de tipo Arrhenius ($k = k_0 \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$).

Además se observa como varía notablemente este valor en los casos en los que se hicieron experimentos manteniendo la misma temperatura.

M.2.- Variación de la variable “p” en las oxidaciones

En el caso de las oxidaciones como estudio inicial se realizó el ajuste integral de las variables experimentales manteniendo el parámetro “p” como variable.

Los resultados de dicho estudio se muestran a continuación:

Tabla M.2.1.- Etapa de oxidación: Ajuste integral de datos con el parámetro p variable

T (°C)	nº ciclo	%	k ₁	p	n _{ex}	Sse	Sst	R ²	R ² ajustado	MSC
667	1	10	1419.2	1.08	0.888	0.0457	8.7919	0.9948	0.9941	5.02
707	1	10	1158.1	1.35	0.899	0.049	8.9169	0.9945	0.9940	5.05
707	1	5	945	1.46	0.906	0.0661	7.5633	0.9913	0.9905	4.59
707	1	7.5	1115.1	1.44	0.906	0.0625	8.0591	0.9923	0.9915	4.69
707	1	15	1251.6	1.36	0.9	0.0502	8.3575	0.994	0.9933	4.92
760	1	10	246.7	1.12	0.9	0.0752	2.4166	0.9689	0.9666	3.34
815	1	10	110.8	0.59	0.827	0.0336	0.6078	0.9447	0.9409	2.77

Unidades k₁: 1/bar min.

Es necesario señalar que tanto la temperatura como las concentraciones de ácido acético se refieren a la reducción previa a la oxidación. Todas las oxidaciones, se han simulado a una temperatura de 590 °C introduciendo un 25% de agua en la alimentación.

Por lo tanto la constante k_1 no es una constante cinética, dado que si la oxidación del sólido fuera independiente de su historia térmica, dicha constante debería ser constante para una misma temperatura. La variable k_1 tiene en cuenta dicha historia térmica y su comportamiento concuerda con lo visto experimentalmente.

En cambio en el caso de las oxidaciones posteriores a las reducciones realizadas a 700 °C (nominales) se observa que la variable k_1 tiene una tendencia creciente con la concentración. Dada la influencia que pueda tener el parámetro “p” sobre este comportamiento se han realizado ajustes manteniendo p constante e igual a 1.

Tabla M.2.1.- Etapa de oxidación: Ajuste integral de datos con el parámetro $p = 1.0$

T (°C)	nº ciclo	%	k_1	n_{ex}	Sse	Sst	R^2	R^2 ajustado	MSC
667	1	10	1331.0	0.888	0.0495	8.7919	0.9944	0.9940	5.06
707	1	10	919.8	0.899	0.1244	8.9169	0.9861	0.9855	4.20
707	1	5	721.9	0.906	0.1832	7.5633	0.9758	0.9748	3.64
707	1	7.5	849.1	0.906	0.1700	8.0591	0.9789	0.9779	3.77
707	1	15	981.7	0.9	0.1256	8.3575	0.9850	0.9842	4.10
760	1	10	235.0	0.9	0.0804	2.4166	0.9667	0.9655	3.34
815	1	10	127.9	0.827	0.0875	0.6078	0.8561	0.8513	1.88

Como se observa en las tablas, el parámetro p muestra un comportamiento semejante de k_1 en los experimentos con diferentes concentraciones de ácido acético. El desajuste con lo esperado teóricamente puede estar relacionado con el propio error obtenido al calcular el valor de n_{ex} a partir de los datos experimentales.

N. Comparativa de la etapa de reducción con catalizador con el ajuste integral de datos

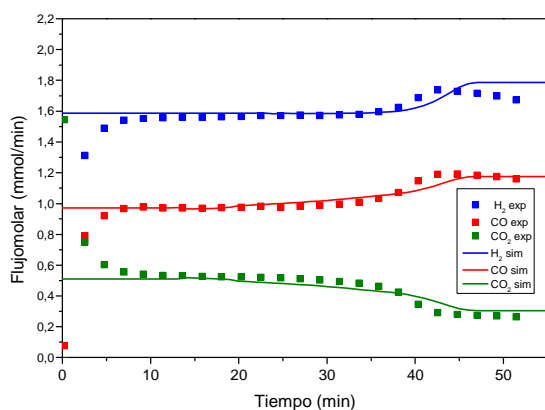


Figura N.1.- Simulación reducción con catalizador a 667°C con un 10% de ácido acético alimentado

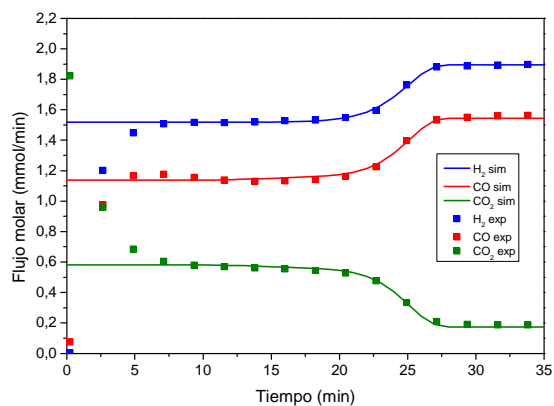


Figura N.2.- Simulación reducción con catalizador a 707°C con un 10% de ácido acético alimentado

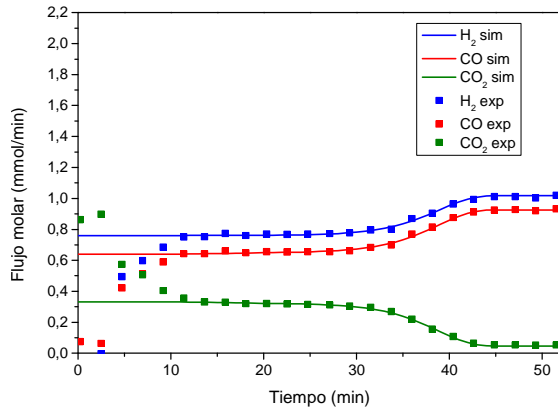


Figura N.3.- Simulación reducción con catalizador a 707°C con un 5% de ácido acético alimentado

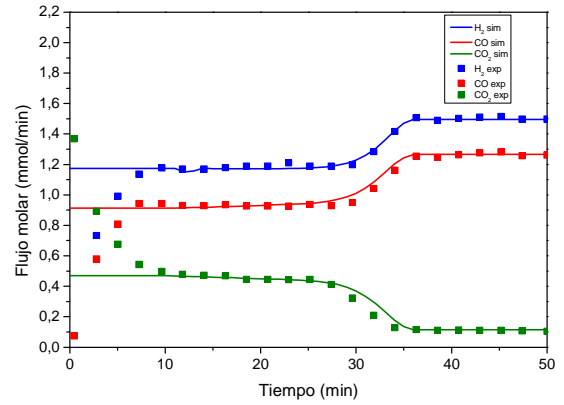


Figura N.4.- Simulación reducción con catalizador a 707°C con un 7.5% de ácido acético alimentado

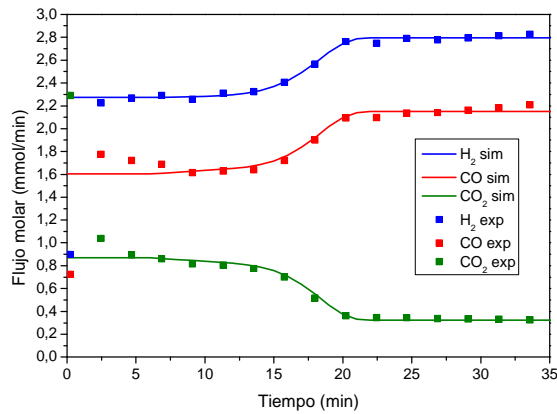


Figura N.5.- Simulación reducción con catalizador a 707°C con un 15% de ácido acético alimentado

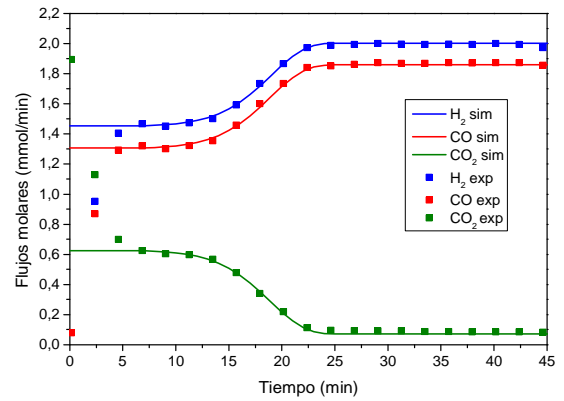


Figura N.6.- Simulación reducción con catalizador a 760°C con un 10% de ácido acético alimentado

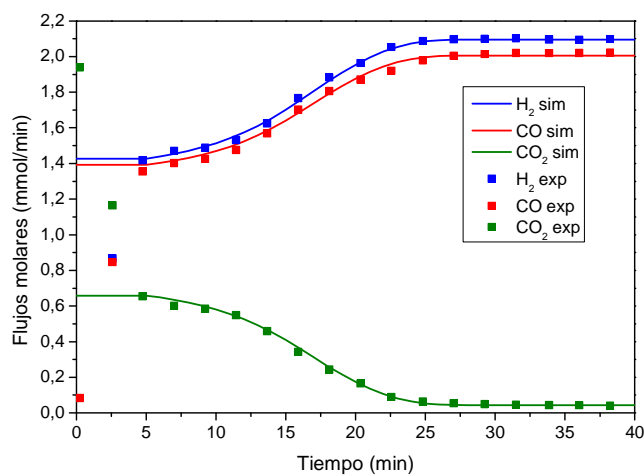


Figura N.7.- Simulación reducción con catalizador a 815°C con un 10% de ácido acético alimentado

O. Comparativa de la etapa de oxidación con catalizador con el ajuste integral de datos

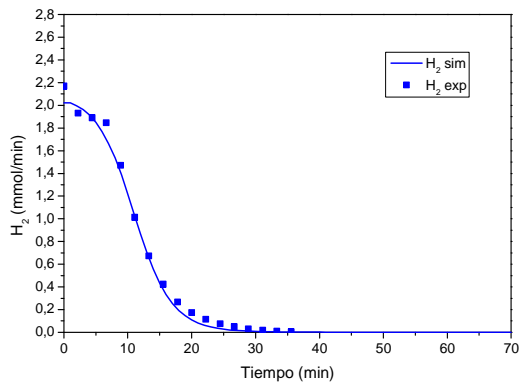


Figura 0.1.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 667°C con un 10% de ácido acético alimentado

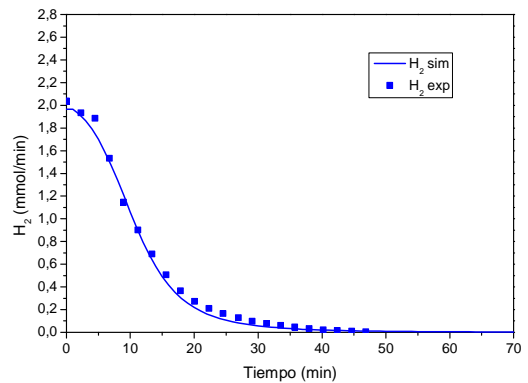


Figura 0.2.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 707°C con un 10% de ácido acético alimentado

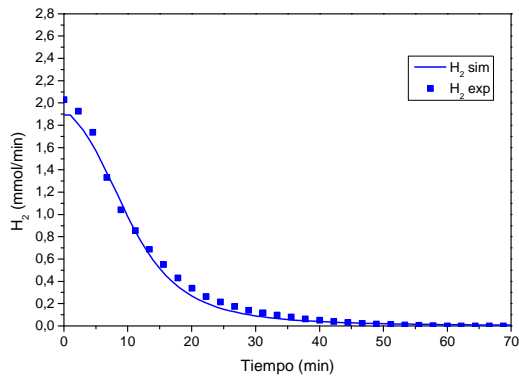


Figura 0.3.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 707°C con un 5% de ácido acético alimentado

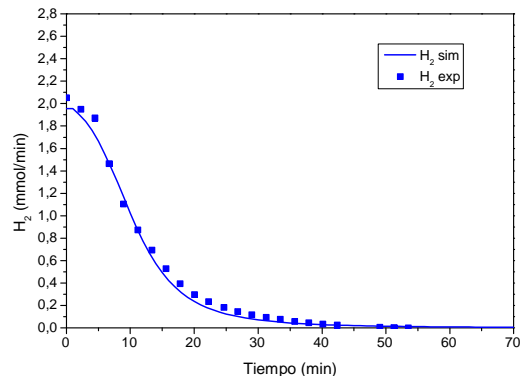


Figura 0.4.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 707°C con un 5% de ácido acético alimentado

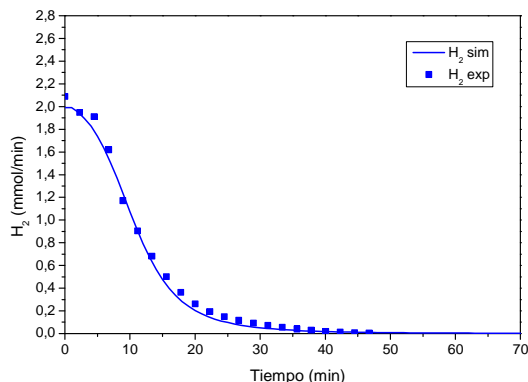


Figura 0.5.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 707°C con un 15% de ácido acético alimentado

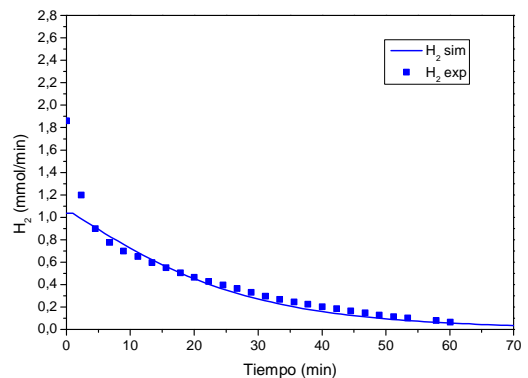


Figura 0.6.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 760°C con un 10% de ácido acético alimentado

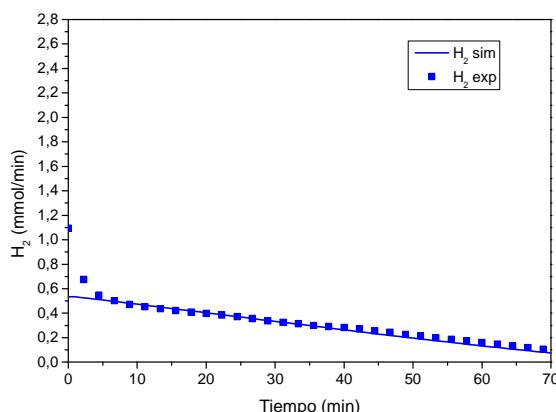


Figura 0.7.- Simulación de la oxidación posterior a la reducción con catalizador a 815°C con un 5% de ácido acético alimentado

P. Algoritmo del ajuste integral de datos en la etapa de reducción

En este anexo se muestra el código desarrollado para realizar el ajuste integral de datos en la etapa de reducción. Los archivos mostrados se corresponden con los empleados en el clúster de alto rendimiento del I3A. (Hermes).

P.1.- Archivo de optimización

```
function OptimizacionRedCon(Temp,process,flow)
format short g;
warning('off','MATLAB:dispatcher:InexactCaseMatch')

auxtmin=[10 7 3 7 2 2 7 2 2 11 10 10];
tmin=auxtmin(process+1);
auxciclo=[1 1 2 1 2 3 1 2 3 1 1 1];
ciclo=auxciclo(process+1);
time=cputime;
load(['/home/creg/jlachn/datos/acetico',num2str(Temp),'cat',num2str(ciclo),
' ',num2str(flow),'.mat']);
k=dsearchn(Exp(:,1),tmin); nmax=length(Exp(:,1))-k+1; aux=zeros(nmax,1);
ejeX=[Exp(k:end,1);Exp(k:end,1);Exp(k:end,1);Exp(k:end,1);Exp(k:end,1)];
ejeY=[Exp(k:end,2);Exp(k:end,4);Exp(k:end,3);Exp(k:end,5);aux]; AC

options=statset('Display','iter');
Matrizbeta0=[23518.97,11987.47,27955.65,5814.15,5725.32,0.888
20489.54,5966.33,23846.96,4354.77,5143.51,0.899;
25736.83,3969.38,13010.12,2070.91 1853.48,0.9;
68357.50,6025.58,11924.81,977.90,887.64,0.827;
59536.56,8743.75,26518.15,2657.04,2774.46,0.906;
38673.87,8290.45,30530.44,4354.77,5143.51,0.906;
56227.83,19974.00,19761.48,3044.89,3511.19,0.9];
if Temp==667
    beta0=Matrizbeta0(1,:);
end
if Temp==707
    if flow==10
        beta0=Matrizbeta0(2,:);
    end
    if flow==5
        beta0=Matrizbeta0(5,:);
    end
end
```

```

    if flow==7.5
        beta0=Matrizbeta0(6,:);
    end
    if flow==15
        beta0=Matrizbeta0(7,:);
    end
end
if Temp==760
    beta0=Matrizbeta0(3,:);
end
if Temp==815
    beta0=Matrizbeta0(4,:);
end
[beta,resid,J,COVB,MSE] = nlinfit(ejeX,ejeY,@(b,x)
RedAcetHandle(b,x,Temp,flow,nmax),beta0,options);
yhat=RedAcetHandle(beta,ejeX,Temp,flow,nmax);
CI=nlparci(beta,resid,'jacobian',J);

[YPRED, DELTA] =
nlpredci(@(b,x)RedAcetHandle(b,x,Temp,flow,nmax),ejeX,beta,resid,'jacobian'
,J,'mse',MSE,'predopt','observation');
SSe=sum((yhat-ejeY).^2);
ymH2= mean(ejeY(1:nmax));
ymCO= mean(ejeY(nmax+1:nmax*2));
ymCH4= mean(ejeY(2*nmax+1:nmax*3));
ymCO2= mean(ejeY(3*nmax+1:nmax*4));
ymAC=0;

SST=sum([(Exp(k:end,2)-ymH2).^2;...
        (Exp(k:end,4)-ymCO).^2;...
        (Exp(k:end,3)-ymCH4).^2;...
        (Exp(k:end,5)-ymCO2).^2;...
        (aux-ymAC).^2]);

r2=1-SSe/SST;
R2adj=1-(1-r2)*(length(ejeY)-1)/(length(ejeY)-length(beta)-1);
MSC=log(SST/SSe)-2*(length(beta))/(length(ejeY));
disp(['SSe    =',num2str(SSe)]);
disp(['SSt    =',num2str(SST)]);
disp(['r2     =',num2str(r2)]);
disp(['r2-adj=',num2str(R2adj)]);
disp(['MSC    =',num2str(MSC),' (Model Selection Criterion)']);
disp('COVB=');
disp(COVB);
disp('Valores de los parámetros:');
disp(beta);
disp('Intervalos de confianza (95%) de los parámetros:');
disp(CI);
time=cputime-time;
disp('Tiempo total de cálculo (min):');
disp(time/60);

strfile=[num2str(process),';',num2str(Temp),';',num2str(ciclo),';',num2str(
flow),';',...

num2str(beta(1)),';',num2str(beta(2)),';',num2str(beta(3)),';',num2str(beta
(4)),';',num2str(beta(5)),';',...

num2str(CI(1,1)),';',num2str(CI(2,1)),';',num2str(CI(3,1)),';',num2str(CI(4
,1)),';',num2str(CI(5,1)),';',...

```

```
num2str(beta(6)),',' ,num2str(SSe),',' ,num2str(SST),',' ,num2str(r2),',' ,num2str(R2adj),',' ,num2str(MSC),',' ,num2str(time),',' ];
```

```
fname='/home/creg/jlachn/save.txt';
fid = fopen(fname,'a');
if fid ~= -1
    fprintf(fid,'%s\r\n',strfile);
    fclose(fid);
end

end
```

P.2.- Archivo de simulación del reactor

```
function yhat=RedAcetHandle(kcin,ejex,T,flow,nmax)

    ejex=ejex(1:nmax);
    nex=kcin(6);
    tmax=max(ejex);
    x0CH3COOH=flow/100;

    %Entrada de datos cineticos y de equilibrio;
    Tempx=[600,650,700,750,800,900];
    KeqWGS=[0.3822, 0.4997, 0.6334, 0.7819, 0.9439, 1.302];
    KeqWGS=1./KeqWGS;
    KeqSIPH2=[1.294e-2,2.745e-2,5.326e-2,9.64e-2,1.654e-1,4.203e-1];
    KeqSIPCO=[0.606,0.4402,0.3309,0.2579,0.2083,0.1464];
    KeqCdep=[4.313,1.568,0.6322,0.2785,0.1324,0.03619];

    Keq=[0,0,interp1(Tempx,KeqWGS,T),interp1(Tempx,KeqSIPH2,T),interp1(Tempx,KeqSIPCO,T),interp1(Tempx,KeqCdep,T)];
    Keq(6)=1e10;
    eps=1e-8;

    %Dimensiones y condiciones del reactor;

    z=0.025; %m;
    P=1; %atm;
    R= 0.082; %atml/kmol;
    R1=0.0065; %m;
    Vreact=pi()*z*R1^2; %m3

    %Variables del reactor

    ns0=(0.986*1.68)/159.7*2/3*1000*nex; %mmolFe3O4
    Qreal=250E-6*(T+273)/273; %m3/min;
    u=Qreal*z/Vreact; %m/miRen;

    %Creación de la matriz de cálculo

    n=20; %Número de diferenciales en longitud axial
    deltaz=z/n;

    ti=(0:0.001:tmax);
    m=size(ti)*[0 1]'; %Cantidad de diferenciales de tiempo
```

```

%Matriz inicial de Conversión;
nH2=zeros(m,n);
nH2O=zeros(m,n);
nCH4=zeros(m,n);
nCO=zeros(m,n);
nCO2=zeros(m,n);
nC=zeros(m,n);
nAC=zeros(m,n);
Xs=zeros(m,n);

%Valores iniciales;

nH2(:,1)=0;
nH2O(:,1)=0;
nCH4(:,1)=0;
nCO(:,1)=0;
nCO2(:,1)=0;
nAC(:,1)=x0CH3COOH*250/22.38;

nI=(1-x0CH3COOH)*250/22.38;

% r1 r2 r3 r4 r5
MAT=[ 2 0 1 -1 0 ; % H2
      0 2 -1 1 0 ; % H2O
      0 0 0 0 0 ; % CH4
      2 0 -1 0 -1 ; % CO
      0 0 1 0 1 ; % CO2
      0 2 0 0 0 ; % C
      0 0 0 -0.25 -0.25;%G=Fe3O4
      -1 -1 0 0 0 ]; % ácido acético

%Comienzo de la simulación por metodo de diferencias finitas o Euler

for i=2:m %tiempo
    for j=2:n %espacio
        deltat=ti(i)-ti(i-1); %Cálculo de diferencial de t

        nT=nH2(i-1,j)+nH2O(i-1,j)+nCH4(i-1,j)+nCO(i-1,j)+nCO2(i-
        1,j)+nAC(i-1,j)+nI;
        PA=nH2(i-1,j)/nT;
        PB=nH2O(i-1,j)/nT;
        PC=nCH4(i-1,j)/nT;
        PD=nCO(i-1,j)/nT;
        PE=nCO2(i-1,j)/nT;
        PAC=nAC(i-1,j)/nT;

        if PA<0 || PB<0 || PC<0 || PD<0 || PE<0 || PAC<0

        end

        r1=CinetDirect(kcin(1),nAC(i-1,j),nT,ti(i));
        r2=CinetDirect(kcin(2),nAC(i-1,j),nT,ti(i));
        r3=CinetEq(kcin(3),nCO(i-1,j),nH2O(i-1,j),nCO2(i-
        1,j),nH2(i-1,j),nT,Keq(3));
        r4=CinetGasSol(kcin(4),PA,PB,Xs(i-1,j),Keq(4),ns0,kcin(7));
        r5=CinetGasSol(kcin(5),PD,PE,Xs(i-1,j),Keq(5),ns0,kcin(8));
    end
end

```

```
r=MAT*[r1, r2, r3, r4, r5]';
nH2(i,j)=( (u*nH2(i,j-1)/deltaz)+(nH2(i-1,j)/deltat)+r(1)) / ((u/deltaz)+(1/deltat));
nH2O(i,j)=( (u*nH2O(i,j-1)/deltaz)+(nH2O(i-1,j)/deltat)+r(2)) / ((u/deltaz)+(1/deltat));
nCH4(i,j)=( (u*nCH4(i,j-1)/deltaz)+(nCH4(i-1,j)/deltat)+r(3)) / ((u/deltaz)+(1/deltat));
nCO(i,j)=( (u*nCO(i,j-1)/deltaz)+(nCO(i-1,j)/deltat)+r(4)) / ((u/deltaz)+(1/deltat));
nCO2(i,j)=( (u*nCO2(i,j-1)/deltaz)+(nCO2(i-1,j)/deltat)+r(5)) / ((u/deltaz)+(1/deltat));
nAC(i,j)=( (u*nAC(i,j-1)/deltaz)+(nAC(i-1,j)/deltat)+r(8)) / ((u/deltaz)+(1/deltat));

Xs(i,j)=(deltat*(-1)*r(7)/ns0*Vreact/Qreal)+Xs(i-1,j);
nC(i,j)=(deltat*r(6))*(Vreact/Qreal)+nC(i-1,j);

if nAC(i,j)<0
    nAC(i,j)=0+eps;
end

if nH2(i,j)<0
    nH2(i,j)=0+eps;
end

if nH2O(i,j)<0
    nH2O(i,j)=0+eps;
end

if nCH4(i,j)<0
    nCH4(i,j)=0+eps;
end

if nCO(i,j)<0
    nCO(i,j)=0+eps;
end

if nCO2(i,j)<0
    nCO2(i,j)=0+eps;
end

if nC(i,j)<0
    nC(i,j)=0+eps;
end

if Xs(i,j)<0
    Xs(i,j)=0;
elseif Xs(i,j)>1
    Xs(i,j)=1;
end

end;

yhat=
interp1(ti,[nH2(:,n),nCO(:,n),nCH4(:,n),nCO2(:,n),nAC(:,n)],ejex);
yhat=[yhat(:,1);yhat(:,2);yhat(:,3);yhat(:,4);yhat(:,5)];

end
```

```
function ra=CinetDirect(ka,nA,nT,t)

    a=1;

    if nA==0;
        ra=0;
    else
        ra=ka*(nA/nT)*a;
    end
end

function ra=CinetEq(ka,nA,nB,nC,nD,nT,Keq)

    ra=ka*(nA*nB-nC*nD/Keq)./(nT^2);
end

function rb=CinetGasSol(kb,Pd,Pi,Xs,Keq,ns0,kcorr)

    p=2/3;
    tol=0.0001;

    if Xs>=1;
        rb=0;
    else
        if Xs==0;
            Xs=tol;
        end
        if (Pd-Pi/(Keq^0.25+kcorr))>0
%
            rb=ns0*kb*(Pd-Pi/(Keq^0.25+kcorr))*(1-Xs)^p;
            if isreal(rb)==0
                disp('no real');
            end
        else
            rb=0;
        end
    end
end

end
```

Q. Algoritmo del ajuste integral de datos en la etapa de oxidación

En este anexo se muestra el código desarrollado para realizar el ajuste integral de datos en la etapa de oxidación. Los archivos mostrados se corresponden con los empleados en el clúster de alto rendimiento del I3A. (Hermes).

Q.1.- Archivo de optimización

```
function OptimizacionOxCon(Tred,process,flow)
format short g;
warning('off','MATLAB:dispatcher:InexactCaseMatch')

auxnex=[0.888 0.899 0.871 0.9 0.683 0.517 0.827 0.462 0.28 0.906 0.906
0.9];
nex=auxnex(process+1);
auxtmin=[2 2 2 3 4 6 3 6 6 2 2 2];
tmin=auxtmin(process+1);
auxciclo=[1 1 2 1 2 3 1 2 3 1 1 1];
```



```
ciclo=auxciclo(process+1);

time=cputime;

load([' /home/creg/jlachn/datos/agua',num2str(Tred),'cat',num2str(ciclo),'.',
,num2str(flow),'.mat']);
Temp=590;
realflow=25;
k=dsearchn(Exp(:,1),tmin);
nmax=length(Exp(:,1))-k+1;
aux=zeros(nmax,1);

ejeX=[Exp(k:end,1)];
ejeY=[Exp(k:end,2)];

options=statset('Display','iter');
matrizbeta0=[1419.159;1115.095;246.717;110.786;945.003;1158.073;1251.606];
if Tred==650
    beta0=matrizbeta0(1,:);
end
if Tred==750
    beta0=matrizbeta0(3,:);
end
if Tred==800
    beta0=matrizbeta0(4,:);
end
if Tred==700
    if flow==5
        beta0=matrizbeta0(5,:);
    end
    if flow==7.5
        beta0=matrizbeta0(6,:);
    end
    if flow==10
        beta0=matrizbeta0(2,:);
    end
    if flow==15
        beta0=matrizbeta0(7,:);
    end
end

[beta,resid,J,COVB,MSE] = nlinfit(ejeX,ejeY,@(b,x)
OxAcetHandle([b,nex],x,Temp,realflow,nmax),beta0,options);

yhat=OxAcetHandle([beta,nex],ejeX,Temp,realflow,nmax);

CI=nlparci(beta,resid,'jacobian',J);

[YPRED, DELTA] = nlpredci(@(b,x)
OxAcetHandle([b,nex],x,Temp,realflow,nmax),ejeX,beta,resid,'jacobian',J,'mse',MSE,'predopt','observation');

SSe=sum((yhat-ejeY).^2);
ymH2= mean(ejeY(1:nmax));

SST=sum([(Exp(k:end,2)-ymH2).^2]);

r2=1-SSe/SST;
```

```

R2adj=1-(1-r2)*(length(ejeY)-1)/(length(ejeY)-length(beta)-1);
MSC=log(SST/SSe)-2*(length(beta))/(length(ejeY)); %Model selection criteria

disp(['SSe    =',num2str(SSe)]);
disp(['SSt    =',num2str(SST)]);
disp(['r2     =',num2str(r2)]);
disp(['r2-adj=',num2str(R2adj)]);
disp(['MSC    =',num2str(MSC),' (Model Selection Criterion)']);
disp('COVB=');
disp(COVB);
disp('Valores de los parámetros:');
disp(beta);
disp('Intervalos de confianza (95%) de los parámetros:');
disp(CI);
time=cputime-time;
disp('Tiempo total de cálculo (min):');
disp(time/60);

strfile=[num2str(process),';',num2str(Tred),';',num2str(ciclo),';',num2str(
flow),';',...
        num2str(beta(1)),';'...
        num2str(CI(1,1)),';'...

num2str(nex),';',num2str(SSe),';',num2str(SST),';',num2str(r2),';',num2str(
R2adj),';',num2str(MSC),';',num2str(time),''];
fname='/home/creg/jlachn/save.txt';
fid = fopen(fname,'a');
if fid ~= -1
    fprintf(fid,'%s\r\n',strfile);
    fclose(fid);
end

end

```

Q.2.- Archivo de simulación del reactor

```

function yhat=OxAcetHandle(kcin,ejex,T,flow,nmax)

    ejex=ejex(1:nmax);
    nex=kcin(2);

    p=1;
    tmax=max(ejex);
    x0H2O=flow/100;

    %Entrada de datos cinéticos y de equilibrio;
    Tempx=[500,550,600];
    KeqWGS=[0.3822, 0.4997, 0.6334];
    KeqWGS=1./KeqWGS;
    KeqSIPH2=[1.917E-3,5.414E-3,1.942E-2];
    KeqSIPH2=1./KeqSIPH2;
    KeqSIPCO=[0.606,0.4402,0.3309];
    KeqCdep=[4.313,1.568,0.6322];

    Keq=[0,0,interp1(Tempx,KeqWGS,T),interp1(Tempx,KeqSIPH2,T),interp1(Tempx,Ke
qSIPCO,T),interp1(Tempx,KeqCdep,T)];
    Keq(6)=1e10;
    eps=1e-8;

```

```
%Dimensiones y condiciones del reactor;

z=0.025;
R1=0.0065;
Vreact=pi()*z*R1^2; %m3

%Variables del reactor
ns0=(0.986*1.68)/159.7*2/3*1000*nex; %mmolFe3O4
Qreal=250E-6*(T+273)/273; %m3/min;
u=Qreal*z/Vreact; %m/miRen;

%Creación de la matriz de cálculo

n=20; %Número de diferenciales en longitud axial
deltaz=z/n;

ti=(0:0.001:tmax);
m=size(ti)*[0 1]'; %Cantidad de diferenciales de tiempo

%Matriz inicial de Conversión;
nA=zeros(m,n);
nB=zeros(m,n);
Xs=zeros(m,n);

%Valores iniciales;

nA(:,1)=0;
nB(:,1)=x0H2O*250/22.38; %mmol/min

nI=(1-x0H2O)*250/22.38;

MAT=[ 1      ;%A=H2
      -1      ;%B=H2O
      -0.25] ;%G=Fe3O4

%Comienzo de la simulación por método de diferencias finitas o
Euler

for i=2:m      %tiempo
    for j=2:n   %espacio
        deltat=ti(i)-ti(i-1); %Cálculo de diferencial de t

        nT=nA(i-1,j)+nB(i-1,j)+nI;
        PA=nA(i-1,j)/nT;
        PB=nB(i-1,j)/nT;

        if PA<0 || PB<0
            %disp('error');
        end

        r1=CinetGasSol(kcin(1),PB,PA,Xs(i-1,j),Keq(4),ns0,0,p);

        r=MAT*[r1];
```

```

nA(i,j)=((u*nA(i,j-1)/deltaz)+(nA(i-
    1,j)/deltat)+r(1))/((u/deltaz)+(1/deltat));
nB(i,j)=((u*nB(i,j-1)/deltaz)+(nB(i-
    1,j)/deltat)+r(2))/((u/deltaz)+(1/deltat));

    Xs(i,j)=(deltat*(-1)*r(3)/ns0*Vreact/Qreal)+Xs(i-1,j);
if nA(i,j)<0
    nA(i,j)=0+eps;
end

if nB(i,j)<0
    nB(i,j)=0+eps;
end

if Xs(i,j)<0
    Xs(i,j)=0;
elseif Xs(i,j)>1
    Xs(i,j)=1;
end

end;
end;

yhat= interp1(ti,[nA(:,n)],ejex);
yhat=[yhat(:,1)];
end

function rb=CinetGasSol(kb,Pd,Pi,Xs,Keq,ns0,kcorr,p) %mmol/min)

tol=0.0001;

if Xs>=1;
    rb=0;
else
    if Xs==0;
        Xs=tol;

    end
    if (Pd-Pi/(Keq^0.25+kcorr))>0
        % rb=ns0*kb*(Pd-Pi/(Keq^0.25+kcorr))*(1-Xs)^p;

        if isreal(rb)==0
            disp('no real');
        end
    else
        rb=0;

    end
end
end

end

```

